



**UNIVERSITAT POLITÈCNICA
DE CATALUNYA
BARCELONATECH**

Universtitat Politècnica de Catalunya

Departamento de Física

Grupo de Caracterización de Materiales

Propiedades vítreas emergentes en cristales moleculares

Jonathan Fernando Gebbia

Tesis presentada para obtener el grado de Doctor

Barcelona, Julio 2021

Dirigida por

Prof. Dr. **Josep Lluís Tamarit**

Dra. **Michela Romanini**

La investigación de esta tesis doctoral se ha realizado bajo el programa de doctorado de Física Computacional y Aplicada del departamento de Física de la Universidad Politécnica de Cataluña. La tesis ha sido financiada principalmente por el Ministerio de Economía y Competitividad del Gobierno de España a través de los proyectos con referencias FIS2014-54734-P (con la ayuda FPI-MINECO 2015 de referencia BES-2015-074923) y FIS2017-82625-P, y parcialmente por el Govern de la Generalitat de Catalunya bajo del proyecto con referencia SGR2017-0042.

Dedicado a Blau y a Coco

Agradecimientos

Ha sido un camino largo para llegar hasta este punto, en ocasiones llano, en ocasiones pedregoso o, como en el último año y medio, marcado por una pandemia mundial. Después de mucho trabajo, tengo mucho que agradecer.

En primer lugar, quiero dar las gracias a mi director de tesis, Josep Lluís Tamarit, por darme la oportunidad de ser su estudiante de doctorado y poder realizar la tesis como parte del Grupo de Caracterización de Materiales de la UPC. Sus enseñanzas en el campo de sistemas desordenados así como su mentoría a través de la cooperatividad, honestidad, realismo y paciencia tienen para mí un valor incalculable. Con él he crecido tanto profesional como personalmente. Gracias.

También me gustaría agradecer enormemente a mi codirectora de tesis, Michela Romanini. Por todo su apoyo y por los momentos juntos, desde las revelaciones de los secretos ocultos de la espectroscopía dieléctrica, hasta todos y cada uno de los cafés compartidos. Gracias también por tu amistad.

Sin olvidarme, claro, del resto del grupo: María de Barrio, Luís Carlos Pardo, Roberto Macovez y Pol Lloveras.

A Félix Fernández Alonso quiero darle las gracias por invitarme a realizar mis dos estancias junto con el grupo de Espectroscopía Molecular de *ISIS*, *Neutron and Muon Source* en Reino Unido.

A mis amigos y amigas: Araceli, Sofia, Yago, Guada, Lucho, Diego, Clara, Nuria, Adri y Manel. Gracias por acompañarme en mi camino y por todo vuestro apoyo.

A Laura, la luz de todos mis días. Gracias por acompañarme en mi proyecto de vida y por tu paciencia durante el proceso de escritura. A Günter, ese ser que solo pide comida y mimos, te has ganado una latita.

Por último, a mis padres y a mis hermanos quisiera darles las gracias desde lo más profundo de mi corazón. Siempre me habéis apoyado y animado a seguir mi propio camino como científico a pesar de todas las dificultades. Os debo todo.

Resumen

Uno de los problemas de la física más complejos y no resueltos es el de la transición vítrea, en el que el estado resultante, el vidrio, manifiesta propiedades únicas y anómalas. En la transición se produce un fenómeno de congelación cinética donde un sistema de muchas partículas en un estado de equilibrio desordenado, pero ergódico, transforma a un estado de no equilibrio, no ergódico, con propiedades mecánicas similares a las de un sólido cristalino. El caso de los vidrios estructurales representa el paradigma por excelencia de estos sistemas. Este estado se consigue cuando un líquido molecular o atómico es subenfriado por debajo de su temperatura de cristalización, donde el enfriamiento (o aumento de presión) produce una divergencia de la viscosidad y de los tiempos característicos de relajación. Sin embargo, éstos no son los únicos sistemas que pueden dar lugar a un estado vítreo. De hecho, cualquier sistema desordenado que presente una dinámica interna puede ser, en principio, subenfriado hasta alcanzar un estado no ergódico con desorden “congelado”. La fase resultante puede ser considerada un tipo de vidrio, dado su carácter no ergódico. Estos sistemas manifiestan una serie de características anómalas en comparación con las de un sólido cristalino. Estas anomalías, consideradas hasta el presente como huellas características, y, por lo tanto, universales de los vidrios incluyen el famoso pico bosónico presente en el calor específico a bajas temperaturas (y también en la densidad de estados vibracional a bajas energías), una dependencia lineal con la temperatura por debajo de 1 – 2 K en el calor específico, y una reducción drástica en la conductividad térmica respecto al estado homólogo cristalino por debajo de 100 K. A pesar de los intentos de los últimos 50 años para encontrar una explicación universal de estas características anómalas de los vidrios, sus orígenes fundamentales son aún un tema de debate.

En esta tesis nos hemos centrado en el estudio de estas anomalías de los vidrios moleculares formados a partir de fases traslacionalmente ordenadas, pero orientacionalmente desordenadas, donde la dinámica de reorientación molecular se ve “congelada” bajo ciertas condiciones, por ejemplo, un enfriamiento rápido.

El estado vítreo resultante es, por tanto, un vidrio orientacional. Los sistemas orientacionalmente desordenados presentados en este trabajo son, de hecho, fases cristalinas de moléculas rígidas, cuyas simetrías de red imponen restricciones en las orientaciones moleculares, produciendo un desorden estadístico y controlado en el sistema. Estos casos se han escogido por la fuerte reducción de la complejidad del vidrio resultante en comparación con los vidrios estructurales, debido a la existencia de un orden traslacional. De esta manera, se pretende ahondar en el origen de las anomalías de baja temperatura en el calor específico (y de baja energía en la densidad de estados vibracional) y la relevancia del desorden sobre estas magnitudes.

Los materiales escogidos para este estudio son principalmente sistemas moleculares aislantes de naturaleza diversa como: la familia de halometanos $\text{CBr}_n\text{Cl}_{4-n}$ con $n = 0, 1, 2$, dos derivados del adamantano, los compuestos 2-adamantanona y 1-fluoro-adamantano, y tres sólidos de moléculas planares, el tiofeno (normal y deuterado), el paracloronitrobenceno y el pentacloronitrobenceno.

En todos estos sistemas se ha encontrado un denominador común: la presencia de excitaciones ópticas de baja energía donde las moléculas rígidas exhiben movimientos oscilatorios de tipo roto-traslacional acoplados a ondas de tipo acústico. Este fenómeno induce un exceso de estados vibracionales que dan lugar a la aparición del pico bosónico, independientemente del carácter ordenado o desordenado de la fase estudiada. Además, se discute la anarmonicidad de estos modos de vibración y su influencia en el pico bosónico y en la anomalía presente en el calor específico por debajo de $1 - 2 \text{ K}$.

Abstract

One of the most complex and unsolved problems in physics is the glass transition problem, in which the resulting state, the glass, exhibits unique and anomalous properties. During the transition, a kinetic freezing phenomenon occurs, in which a state of equilibrium of a many-body disordered system transforms into a non-equilibrium state, with similar mechanical properties to a crystalline solid. The case of the structural glass represents the paradigmatic of these systems. This state is achieved when a molecular or atomic liquid is supercooled below the crystallization temperature and to temperatures so low that, the viscosity and characteristic relaxation times diverge (a similar divergence can be reached also by over-pressurizing the liquid). However, liquids are not the only systems to produce glassy states. In fact, any disordered system that exhibits some internal dynamics can in principle be supercooled to a non-ergodic state with “frozen” disorder. The resulting phase is considered as a glassy-like state, by its very non-ergodic nature. All these systems exhibit a set of anomalous features compared to those of crystalline solids. These anomalies, up to now universal to for glasses, include the well-known boson peak, visible in the low-temperature specific heat (and also in low-energy vibrational density of states), a linear temperature dependence below $1 - 2$ K in the specific heat, and a drastic drop of the thermal conductivity below 100 K with respect to their crystalline counterpart. In spite of the attempts of the last 50 years to find a universal explanation for these anomalous glassy features, their fundamental origin is still a matter of debate.

In this thesis we have focused on the study of these anomalies in molecular glasses obtained from translationally ordered and orientationally disordered phases, in which the dynamics of molecular reorientations can be frozen under certain conditions, for example, by fast cooling. The resulting glassy state is, then, an orientational glass. The orientationally disordered systems presented in this work are actually crystalline phases of rigid molecules. The corresponding lattice symmetries impose restrictions to molecular orientations which determine a statistical and controlled disorder in the system. These cases have been chosen due to the

high reduction of complexity of the resulting glass compared to structural glasses, due to the existence of translational order. We propose that the study of these peculiar systems with restricted disorder can shed light onto the origin of low-temperature specific heat anomalies (and low-energy density of states anomalies) and on the relevance of the disorder on these physical magnitudes.

The materials chosen for this study are mainly insulating molecular systems such as: the halomethane family $\text{CBr}_n\text{Cl}_{4-n}$ with $n = 0, 1, 2$, two adamantane derivatives, 2-adamantanone and 1-fluoro-adamantane, and three solids formed by planar molecules, thiophene (pristine and deuterated), parachloronitrobenzene, and pentachloronitrobenzene.

A common conclusion could be drawn for in all these systems: the presence of low-energy optical excitations in which rigid molecules exhibit rotational-translational motions coupled to propagating acoustic waves. This phenomenon induces an excess of vibrational states that gives rise to the boson peak, regardless of the ordered or disordered nature of the phase studied. Furthermore, we discuss the anharmonicity of these vibrational modes and their influence on the boson peak and the anomaly visible below $1 - 2$ K in the specific heat.

Índice general

1. Introducción	1
1.1. Entre el líquido y el cristal: las fases intermedias	2
1.2. Vibraciones en el sólido cristalino	3
1.3. Transición vítrea y características del estado vítreo	9
1.4. Anomalías universales de los vidrios a baja temperatura	15
1.5. Modelos y propuestas teóricas	19
1.5.1. Soft Potential Model	19
1.5.2. Conexión entre el BP y la primera singularidad de van Hove	23
1.5.3. Teoría universal de Baggioli & Zaccone	26
1.6. Objetivos	30
2. Técnicas experimentales y computacionales	37
2.1. Calorimetría	37
2.1.1. Calorimetría diferencial de barrido (DSC)	38
2.1.2. Análisis térmico diferencial (ATD) de alta presión	40
2.1.3. Calorimetría de bajas temperaturas	44
2.2. Medidas PVT	48
2.3. Espectroscopía Dieléctrica	51
2.3.1. Introducción general teórica	51
2.3.2. Electrostática en medios dieléctricos	52
2.3.3. Respuesta dinámica	54
2.3.4. Procesos de relajación	57
2.3.5. Espectroscopía dieléctrica de banda ancha (BDS)	58

2.4. Dispersión de neutrones	62
2.4.1. Conceptos básicos	63
2.4.2. Sección eficaz, sección eficaz diferencial y sección eficaz doble diferencial:	65
2.4.3. Dispersión coherente vs dispersión incoherente:	66
2.4.4. Espectroscopía Inelástica de Neutrones (INS)	68
2.5. Métodos computacionales	75
2.5.1. <i>ab initio</i> Density Functional Theory	75
2.5.2. Dinámica de red	78
3. Anomalías vítreas en las fases de baja temperatura de los com- puestos $\text{CBr}_n\text{Cl}_{4-n}$ con $n = 0, 1, 2$	87
3.1. Introducción	87
3.2. Métodos experimentales	91
3.3. Detalles computacionales	94
3.4. Resultados y discusión	95
3.5. Conclusiones	109
4. Calor específico anómalo a bajas temperaturas del tiofeno normal y deuterado	117
4.1. Introducción	117
4.2. Métodos experimentales y computacionales	121
4.3. Resultados y discusión	122
4.4. Conclusiones	133
5. Estudio de las propiedades vibracionales de las fases de baja tem- peratura de 2-adamantanona	139
5.1. Introducción	139
5.2. Métodos experimentales	143
5.3. Detalles computacionales	144
5.4. Estudio de la dinámica vibracional	145
5.5. Conexión entre VDOS y la dinámica reorientacional molecular . .	152
5.6. Conclusiones	158

6. Anomalías vítreas de baja temperatura en 1-fluoro-adamantano	163
6.1. Introducción	163
6.2. Métodos experimentales y computacionales	168
6.3. Resultados y Discusión	170
6.4. Conclusiones	180
7. Anomalías vítreas en fases cristalinas con cantidad mínima de desorden: <i>p</i>-CNB y PCNB	187
7.1. Introducción	187
7.2. Detalles experimentales y computacionales	192
7.3. Caracterización térmica del <i>p</i> -CNB	196
7.4. Dinámica reorientacional del <i>p</i> -CNB	201
7.5. Anomalías vítreas en <i>p</i> -CNB y PCNB	205
7.6. Conclusiones	217
Conclusiones	224
Lista de Publicaciones	230
A. Conexión entre VDOS y los espectros dieléctricos	233
A.1. Ecuación de Langevin Generalizada	233

Capítulo 1

Introducción

Los líquidos y los sólidos cristalinos son dos de los principales estados de agregación de la materia. La diferencia principal desde el cual emergen todas las propiedades macroscópicas de cada uno de ellos reside en el grado de ordenamiento de los átomos o moléculas que los constituyen, y eso está directamente relacionado con las interacciones internas que mantienen cohesionada la materia. Los líquidos se adaptan al recipiente que lo contienen y pueden fluir dentro de él aunque, a diferencia de los gases, las ligaduras internas en el líquido mantienen a los átomos o moléculas condensadas con cierta libertad de movimiento y sin un ordenamiento interno aparente [1]. Por otro lado, los sólidos cristalinos corresponden al estado de la materia en el que el ordenamiento de los átomos o moléculas es total. Cada átomo o molécula está confinada en una región muy limitada y específica dentro del material, conocidas como sus posiciones de equilibrio, lo que comporta una distribución ordenada en el espacio caracterizada por un retículo regular con un patrón bien definido que se repite en todo el espacio. Los materiales se encuentran en este estado cuando las interacciones internas son muy grandes y bloquean todo tipo de movimiento que haga que los átomos o moléculas abandonen completamente sus posiciones relativas de equilibrio. Generalmente, en función de la temperatura y la presión a la que se encuentre, el material estará en un estado líquido o sólido cristalino, y pasará de un estado a otro mediante cambios de temperatura o presión por medio de transiciones de fase termodinámicas.

1.1. Entre el líquido y el cristal: las fases intermedias

La física de la materia blanda y del estado sólido han evidenciado que los estados líquido y sólido cristalino corresponden a los casos límites de ordenamiento dentro del abanico de posibilidades de la materia condensada. Algunos materiales moleculares, donde la unidad básica es la molécula y no el átomo, pueden presentar fases estables intermedias con algunos grados de libertad suprimidos dejando otros activos, y por lo tanto a nivel molecular se detecta un orden parcial. Enfriando la fase líquida correspondiente, en el que todos los grados de libertad traslacionales y rotacionales están activos, este tipo de materiales transforman de manera secuencial pasando por todas las fases intermedias disponibles suprimiendo en cada transición termodinámica algunos de estos grados de libertad, hasta llegar al sólido cristalino de mínima entropía y mínima energía a aquella temperatura y presión.

Parece evidente, por tanto, que puedan existir dos posibles vías en las que la materia puede alcanzar el estado sólido cristalino desde la fase líquida isótropa cuando esta transición de fase no es directa.

Por un lado tenemos el caso de las fases **cristal líquido** [2]. Son fases intermedias en el que los grados de libertad rotacionales de las moléculas han sido suprimidos, es decir, que las moléculas del líquido se ordenan solamente respecto sus coordenadas orientacionales, pero desde el punto de vista traslacional sigue existiendo desorden y por lo tanto tienen libertad de traslación. Como consecuencia, la configuración interna corresponde a todas las moléculas con orientación bien definida (orden orientacional) pero sin ocupar posiciones de un retículo con un patrón definido (desorden traslacional). De esta forma, son fases fluidas y con propiedades anisótropas. Las moléculas de los cristales líquidos suelen tener una geometría determinada (con forma alargada, o con forma de discos) que facilita el empaquetamiento molecular en dichas fases anisótropas.

Por otro lado tenemos el caso de las **fases plásticas** o **cristales orientacionalmente desordenados (OD)** [3]. Estas fases intermedias son justamente el caso inverso de los cristales líquidos. Cuando un líquido transforma a una fase plástica se produce un ordenamiento traslacional en los centros de masas de

las moléculas y se deduce un patrón regular que se repite en el espacio. Sin embargo, desde el punto de vista orientacional, el sistema sigue siendo desordenado y las moléculas tienen libertad de rotación alrededor de sus centros de masas. Dependiendo de las simetrías de la red cristalina subyacente y de las simetrías moleculares, la libertad de rotación puede ser total o parcial. En el caso de esta última, el mapa angular disponible puede reducirse a un número finito de orientaciones de equilibrio dentro del cristal, y por lo tanto las moléculas producen saltos reorientacionales de manera aleatoria entre todas estas orientaciones equivalentes. Según la hipótesis ergódica, dado un cierto tiempo las moléculas deben haber explorado todo el espacio configuracional (angular) disponible. Este tipo de fases se pueden obtener cuando las moléculas presentan una geometría cuasi-esférica. De este modo, el desorden involucrado se determina a partir de los factores de ocupación atómicos obtenidos mediante la superposición de todos los estados orientacionales equivalentes de una molécula dada. En esta tesis diferenciaremos los casos de materiales con fases plásticas de aquéllos con desorden ocupacional, aunque técnicamente representan fases orientacionalmente desordenadas con una reducción en los grados de libertad rotacionales.

Finalmente, desde cualquiera de estas fases es posible una transición directa al sólido cristalino con orden traslacional y orientacional. La existencia de esta transición dependerá de las características de las moléculas que forman el material y de las interacciones que gobiernan el sistema condensado.

1.2. Vibraciones en el sólido cristalino

Antes de describir las características de las fases desordenadas es necesario hacer un repaso breve del modelo de vibraciones para un sistema cristalino ordenado, ya que servirá como punto de referencia para el estudio del rol del desorden en las propiedades vibracionales y las magnitudes termodinámicas derivadas.

Uno de los modelos más simples para la descripción de las propiedades vibracionales de un cristal es el modelo de Debye [4, 5]. En el modelo se considera que los movimientos colectivos de los átomos bajo un potencial armónico, en la aproximación del medio continuo, son ondas acústicas que se propagan libremente con

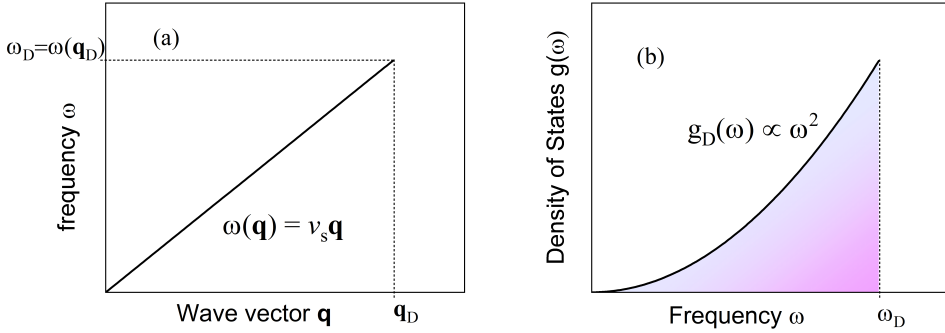


Figura 1.1: (a) Relación de dispersión del modelo de Debye. (b) densidad de estados vibracional en frecuencias, $g(\omega)$, correspondiente al modelo de Debye.

velocidad de propagación $v_s = \omega/|\mathbf{q}|$, siendo \mathbf{q} el vector de onda asociado y ω la frecuencia de oscilación. El espacio que contiene todos los valores posibles del vector de onda \mathbf{q} es también llamado espacio recíproco. Se deduce, por lo tanto, que la relación de dispersión $\omega(\mathbf{q}) = v_s |\mathbf{q}|$ (ver figura 1.1(a)) aporta una distribución continua de los modos de vibración dentro del sólido conocida como la densidad de estados de los modos vibracionales (VDOS), $g(\omega)$, y crece como el cuadrado de la frecuencia de vibración ($g(\omega) \propto \omega^2$), tal y como se muestra en la figura 1.1(b). Concretamente, la función $g(\omega)$ está definida en dos regiones del espacio de frecuencias separadas por ω_D como

$$g(\omega) = \begin{cases} \frac{3V}{2\pi^2 v_s^3} \omega^2 & \text{si } \omega \leq \omega_D, \\ 0 & \text{si } \omega > \omega_D, \end{cases} \quad (1.1)$$

donde ω_D representa la frecuencia máxima de las vibraciones definida en el modelo de Debye. Esta frecuencia máxima debe ser tal que se cumpla la regla de la suma para la densidad de estados, en la que se impone que el número de estados vibracionales total debe coincidir con los grados de libertad del sistema, $3N$, siendo N el número de átomos contenidos en una caja de volumen $V = L_x \times L_y \times L_z$ con condiciones periódicas de contorno:

$$\int_0^\infty g(\omega) d\omega = \int_0^{\omega_D} g(\omega) d\omega = 3N. \quad (1.2)$$

La expresión 1.2 aporta de esta manera un criterio de normalización para la VDOS.

La cuantización de estas ondas que se propagan en el medio permite la descripción de los fenómenos vibracionales en términos de la cuasipartícula del sonido, el *fonón*. Los fonones, al igual que los fotones, pertenecen a la familia de los bosones y, en consecuencia, la estadística aplicable es la estadística de Bose-Einstein. Asumiendo que los fonones tienen energía $\varepsilon = \hbar\omega$, la energía interna del sistema puede ser expresada como

$$U(T) = \int_0^\infty \varepsilon(\omega) g(\omega) f_{BE}(\omega, T) d\omega = \int_0^\infty g(\omega) \frac{\hbar\omega}{e^{\hbar\omega/k_B T} - 1} d\omega, \quad (1.3)$$

donde $f_{BE}(\omega, T)$ corresponde al factor de distribución de Bose-Einstein, k_B es la constante de Boltzmann, \hbar , la constante de Planck reducida y T , la temperatura. El calor específico a volumen constante $C_V(T)$ se determina a partir de la relación termodinámica habitual:

$$C_V(T) = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = k_B \int_0^\infty g(\omega) \left(\frac{\hbar\omega}{k_B T} \right)^2 \frac{e^{\hbar\omega/k_B T}}{(e^{\hbar\omega/k_B T} - 1)^2} d\omega. \quad (1.4)$$

Particularizando la expresión 1.4 para el caso de una VDOS de tipo Debye (ecuación 1.1), podemos reescribir el calor específico C_V como:

$$C_V(T) = k_B \int_0^{\omega_D} \frac{9N}{\omega_D^3} \omega^2 \left(\frac{\hbar\omega}{k_B T} \right)^2 \frac{e^{\hbar\omega/k_B T}}{(e^{\hbar\omega/k_B T} - 1)^2} d\omega, \quad (1.5)$$

donde se ha usado $\omega_D = (6\pi^3 N/V)^{1/3} v_s$ que se obtiene del criterio de normalización de la ecuación 1.2. En el límite de muy bajas temperaturas la expresión 1.5 se reduce a

$$C_V(T) = \frac{12\pi^4 N k_B}{5} \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^3 = C_D T^3, \quad (1.6)$$

donde $\theta_D = \hbar\omega_D/k_B$ se define como la temperatura de Debye, y todo el prefactor de T se conoce como el coeficiente de Debye C_D . Notemos que el calor específico a muy bajas temperaturas tiene una dependencia $\sim T^3$, esta tendencia es generalmente una buena aproximación para el calor específico de los sólidos cristalinos no metálicos a bajas temperaturas, ya que únicamente existe una contribución fonónica al calor específico, mientras que para los sólidos metálicos puede existir una contribución extra no despreciable de origen electrónico que depende linealmente de la temperatura[5].

En esta descripción simplificada se ha tomado la velocidad de la onda acústica v_s como un valor promedio dado por una sola relación de dispersión (también llamada rama de dispersión de fonones). Debe tenerse en cuenta que cada onda acústica que se propaga en un sistema tridimensional tiene 3 grados de libertad debidos a las polarizaciones de la onda: 2 transversales (perpendiculares a \mathbf{q}) y 1 longitudinal (paralela a \mathbf{q}). En consecuencia, la degeneración en frecuencias de la rama de dispersión se rompe y la rama se divide en 3 ramas de dispersión distintas, cada una pertenecientes a una onda acústica de polarización transversal o longitudinal con velocidad de propagación v_T o v_L , respectivamente. Estas velocidades, a su vez, están relacionadas con la densidad y las constantes elásticas del sólido ($v_s^2 = \mu/\rho$) [5–7].

Un resultado más realista de las vibraciones de un sólido se obtiene al considerar un cristal con N átomos por celda unidad que oscilan alrededor de sus posiciones de equilibrio bajo la influencia de un potencial armónico. La teoría de las vibraciones de la red está completamente desarrollada en libros de texto clásicos como los consignados en las referencias [5] y [8]. Al final del capítulo 2 se comentan los aspectos generales aplicados a cálculos computacionales. La solución del problema dinámico de una red tridimensional no es trivial, y corresponde a un conjunto de $3N$ modos de vibración, 3 de ellos relativos a modos acústicos (1 longitudinal, LA, y 2 transversales, TA₁ y TA₂) y el resto, $3N - 3$, son llamados modos ópticos (o localizados), con frecuencias finitas en $\mathbf{q} = (0, 0, 0)$. Imaginar los distintos modos acústicos y ópticos no es tarea fácil, sin embargo es usual realizar una caracterización simplista de estas vibraciones: un modo acústico representa las oscilaciones de los átomos de la celda unidad con movimientos en fase y la interacción entre las celdas determina la dinámica de las ondas; un modo óptico corresponde a vibraciones de dos o más tipos de átomos de la celda unidad en contrafase. En la figura 1.2 se muestra de manera ilustrativa un ejemplo de la representación de las ramas de dispersión de un cristal con parámetro de red a y con 2 átomos distintos por celda unidad (condición mínima necesaria para la aparición de modos ópticos).

La simetría traslacional de la red cristalina impone que las soluciones de las ecuaciones de onda del sólido deban cumplir la periodicidad de la red. La represen-

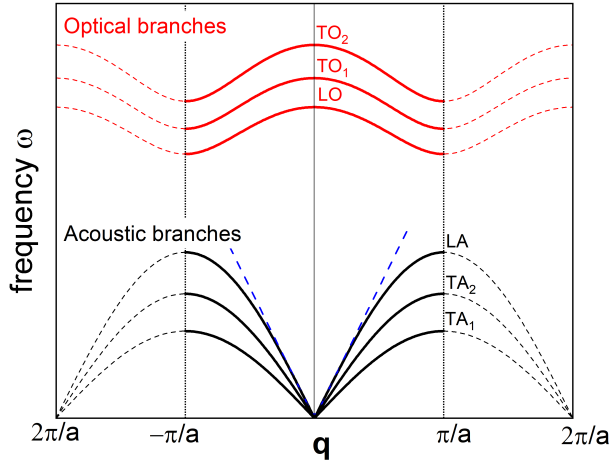


Figura 1.2: Representación esquemática de las ramas de dispersión acústicas (líneas negras) y ópticas (líneas rojas). La periodicidad de las ramas está representada por la extrapolación de las curvas hasta el doble de la 1ZB (líneas discontinuas).

tación de las ramas de dispersión, por tanto, puede ser reducida hasta los límites de la primera zona de Brillouin, 1ZB (celda primitiva de Wigner-Seitz de la red recíproca correspondiente) [4]. Asimismo, la VDOS del sistema se calcula de forma general como una suma de estados disponibles en todo el volumen del espacio recíproco, desde el centro de la red recíproca (también llamado punto Γ) hasta la frontera de la 1ZB. En el límite continuo, la expresión de la VDOS adquiere la siguiente forma:

$$g(\omega) = \sum_s \int \frac{V}{(2\pi)^3} d\mathbf{q} \delta(\omega - \omega_s(\mathbf{q})), \quad (1.7)$$

donde el índice s del sumatorio recorre todas las $3N$ ramas de dispersión (acústicas y ópticas). La integral en el espacio recíproco puede realizarse sobre una superficie isofrecuencial S_ω y un elemento dq_\perp perpendicular a dicha superficie [4, 5], de esta manera la expresión 1.7 puede llegar a escribirse en términos de la velocidad de grupo $\mathbf{v}_\mathbf{q} = \nabla_\mathbf{q} \omega_s(\mathbf{q})$ como

$$g(\omega) = \sum_s \int_{S_\omega} \frac{V}{(2\pi)^3} \frac{dS_\omega}{|\nabla_\mathbf{q} \omega_s(\mathbf{q})|}. \quad (1.8)$$

Notemos que la velocidad de grupo no es constante a lo largo de una dirección

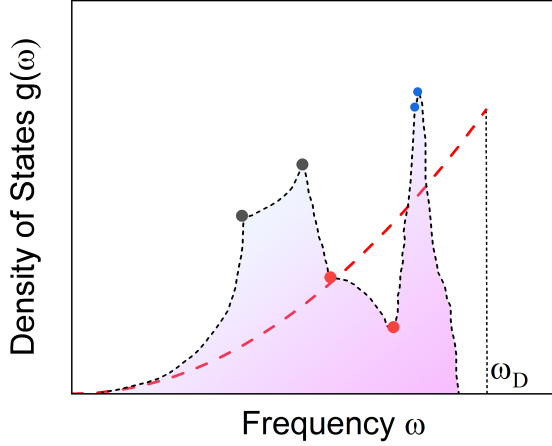


Figura 1.3: VDOS en función de la frecuencia de vibración de los modos acústicos integrados hasta la 1ZB (línea negra) en comparación con el comportamiento de Debye ($\sim \omega^2$) (línea roja). Los puntos marcados corresponden a las singularidades de van Hove debido a puntos críticos de las ramas acústicas.

de la 1ZB y, para las ondas acústicas, disminuye a medida que aumenta el vector de onda \mathbf{q} . En algunos puntos de la red recíproca, usualmente en la frontera de zona, la velocidad de grupo es nula, $|\nabla_{\mathbf{q}}\omega_s(\mathbf{q})| = 0$. Estos puntos críticos provocan singularidades en la VDOS, conocidas como singularidades de van Hove [5], que se observan como discontinuidades en $dg(\omega)/d\omega$. La figura 1.3 muestra una representación esquemática del espectro vibracional $g(\omega)$ correspondiente a la contribución de los modos acústicos, integrados hasta el límite de la 1ZB, en comparación con el comportamiento de tipo Debye. Los puntos sobre el espectro representan las singularidades de van Hove, provocadas por el aplanamiento de las ramas acústicas (longitudinales y transversales) en la frontera de zona.

El comportamiento lineal de tipo Debye en las curvas de dispersión de las ondas acústicas se recupera en el límite de $q \rightarrow 0$, donde la VDOS tiene una dependencia cuadrática con la frecuencia, $\sim \omega^2$.

En el caso general, la VDOS corresponde a una superposición de contribuciones de las 3 ramas acústicas y las $3N - 3$ ramas ópticas ($g(\omega) = g_{ac}(\omega) + g_{opt}(\omega)$). En el

diagrama de dispersión, las ramas ópticas suelen dividirse en bandas horizontales estrechas con frecuencia central constante en las que caben varias ramas de carácter vibracional similar. Como consecuencia, la densidad de estados presenta picos muy pronunciados en frecuencias finitas. Por lo tanto, la posición en el eje de frecuencias de las primeras ramas ópticas de más baja energía será determinante en la forma de la VDOS final y, consecuentemente, en su efecto en el calor específico.

1.3. Transición vítrea y características del estado vítreo

Un líquido puede ser enfriado hasta una temperatura inferior al punto de fusión evitando el proceso de cristalización y adentrándose en una región del espacio de presión y temperatura en donde la fase estable correspondería al sólido cristalino. En esta situación, se dice que el líquido está subenfriado y el equilibrio termodinámico de la fase es metaestable [9]. Continuando con el subenfriamiento del líquido, a temperaturas suficientemente bajas, el tiempo necesario para que una fracción de volumen del líquido cristalice aumenta a un ritmo mucho más rápido que el tiempo característico de relajación interna (molecular). Cuando este último alcanza un umbral de aproximadamente 100 s (tiempos comparables con los tiempos observables del laboratorio) se considera que el líquido ha quedado atrapado en una configuración concreta donde la posición de los átomos o moléculas es aparentemente fija, sin un patrón definido (ver figura 1.4), es decir, con desorden en todos sus grados de libertad (traslacionales y orientacionales). De esta manera, las respuestas mecánicas del sistema son parecidas a las de un sólido cristalino debido a que la viscosidad aumenta proporcionalmente al tiempo de relajación. Este proceso se conoce como vitrificación, o transición vítrea, en la que la fase resultante es el vidrio o estado vítreo, también llamado sólido amorfo. Cabe matizar que, a diferencia del proceso de cristalización, esta transformación no genera una rotura de simetría de la fase (de hecho inexistente) y por lo tanto no se trata de una transición termodinámica como tal, sino que se considera una transición de origen cinético desde una fase ergódica (líquido subenfriado) a una fase no ergódica

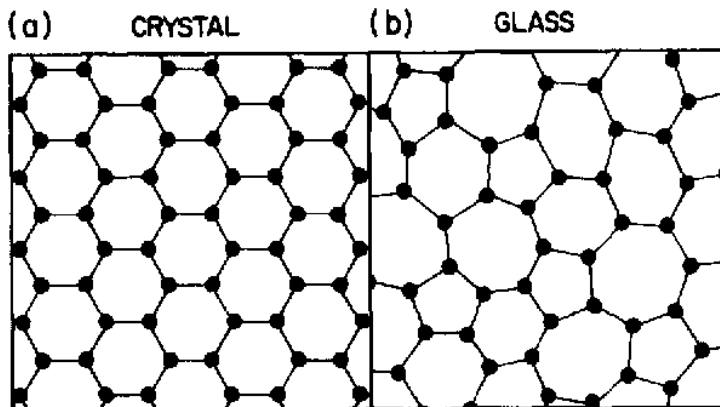


Figura 1.4: Esquemas del posicionamiento atómico en un sólido cristalino (a) y un sólido amorfo (b). Figura adaptada de [10].

(vidrio). La pérdida de la ergodicidad en la transición vítrea dirige el sistema a una situación de desorden “congelado” (o desorden estático) sin poder explorar todo el espacio de configuraciones que proporciona las características propias del líquido en un periodo de tiempo comparable con la duración de un experimento macroscópico (~ 100 s).

La temperatura a la que el sistema alcanza el umbral de tiempos mencionado se denomina temperatura de transición vítrea, T_g , y depende fuertemente de la velocidad del enfriamiento. Análogamente, la transición vítrea puede ser inducida por el aumento de la presión en condiciones isotérmicas, siendo p_g la presión de transición vítrea. Para enfriamientos lentos, el líquido transforma usualmente a la fase cristalina a la temperatura de fusión/cristalización, T_m , correspondiente, con una discontinuidad en el volumen específico en la transición de primer orden. Si por el contrario, el enfriamiento (o aumento de presión) es suficientemente rápido el sistema evita esta transición *líquido-cristal* y puede llegar a producirse la transición vítrea (proceso conocido como *quenching of disorder*). En este caso, la curva del volumen específico con la temperatura (presión) en condiciones isobáricas (isotérmicas) no presenta una discontinuidad, aunque se observa un cambio en la pendiente en $T = T_g$ ($p = p_g$). La figura 1.5 muestra una representación esquemática de la dependencia en temperatura del volumen específico durante el enfriamiento de un líquido en tres condiciones distintas dependiendo de la veloci-

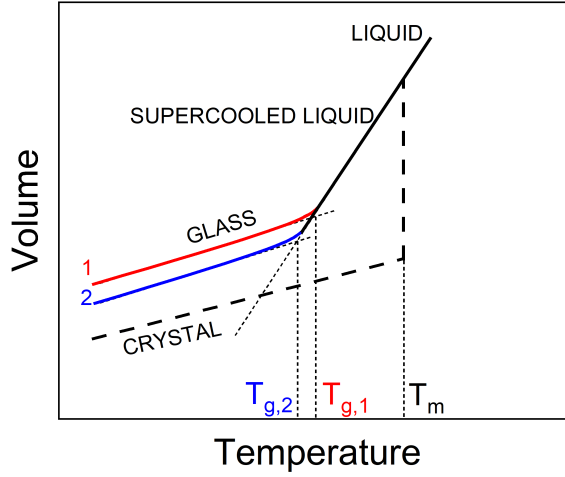


Figura 1.5: Representación esquemática de la relación isóbara entre el volumen específico y la temperatura durante el enfriamiento de un líquido. La cristalización (línea discontinua) a $T = T_m$ se produce cuando el enfriamiento es lento. Transición vítrea producida a $T = T_{g,1}$ o $T = T_{g,2}$ dependiendo de un proceso de enfriamiento más rápido (1: curva roja) o más lento (2: curva azul), respectivamente. Figura adaptada de [9].

dad de enfriamiento.

Los líquidos subenfriados que pueden llegar a formar un estado vítreo pueden ser clasificados en función del comportamiento de los tiempos característicos de relajación molecular, τ , con la temperatura. Se dice que el líquido es *fuerte* si la dependencia $\tau(T)$ sigue la ley de Arrhenius [11]:

$$\tau(T) = \tau_{\infty} \left(\exp \frac{E_a}{k_B T} \right), \quad (1.9)$$

donde E_a representa la energía de activación entre dos estados moleculares separados por una barrera de potencial. Por otro lado, se considera que un líquido es *frágil* si la dependencia $\tau(T)$ no es de tipo Arrhenius sino que sigue la ley (fenomenológica) Vogel-Fulcher-Tammann (VFT) [12–15]:

$$\tau(T) = \tau_{\infty} \exp \left(\frac{DT_0}{T - T_0} \right), \quad (1.10)$$

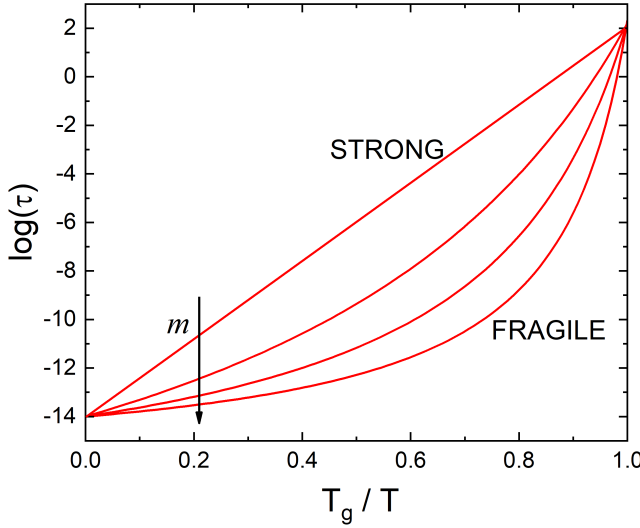


Figura 1.6: Gráfica de Angell representando el logaritmo del tiempo de relajación en función de la inversa de la temperatura en escala T_g/T . La flecha indica los valores crecientes del parámetro fragilidad, m . La clasificación fuerte/frágil del líquido subenfriado se realiza en función del valor de la fragilidad (ecuación 1.11).

donde T_0 es conocida como la temperatura de Vogel y D es un coeficiente de fuerza relacionado con la fragilidad del material. En ambos casos (ecuaciones 1.9 y 1.10) el parámetro τ_∞ corresponde a un tiempo característico del orden de 10^{14} s.

La determinación del carácter fuerte/frágil de un vidrio subenfriado se realiza a partir de la representación $\log(\tau)$ en función de la inversa de la temperatura en una escala de temperatura reducida con respecto a la temperatura de transición vítrea, es decir, T_g/T (figura 1.6). Esta representación es conocida como gráfica de Angell [16], de la cual se puede derivar el parámetro de *fragilidad* de los vidrios, m , como la pendiente de la recta tangente en $T = T_g$ [17]:

$$m = \left(\frac{d \log(\tau)}{d(T_g/T)} \right)_{T=T_g}. \quad (1.11)$$

De esta manera, valores bajos o altos de la fragilidad denotan la tendencia del material a un comportamiento fuerte o frágil, respectivamente.

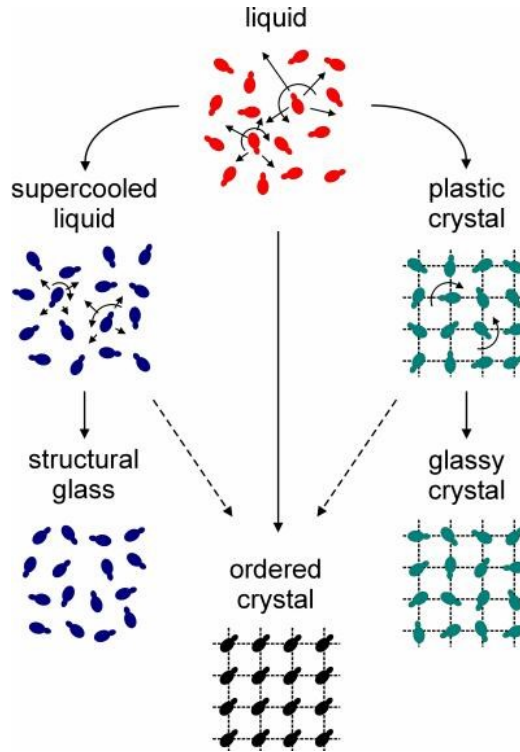


Figura 1.7: Representación esquemática de algunas de las posibles transiciones de un líquido de moléculas pseudoglobulares. Dependiendo del camino y de la secuencia de fases intermedias el estado final de baja temperatura puede ser un cristal ordenado, un vidrio estructural o un vidrio orientacional. Figura extraída de [18].

La formación más común de un vidrio es aquella que se obtiene a partir del subenfriamiento rápido del líquido isotrópico, donde los grados de libertad traslacionales y orientacionales se “congelan” obteniendo la fase no ergódica. Esta formación vítrea se llama **vidrio canónico** (CG) o **vidrio estructural** (SG), ya que no manifiesta una estructura ordenada. Sin embargo, la transición vítrea presenta una casuística mucho más amplia dependiendo de la fase desordenada de partida en el proceso del enfriamiento rápido. Cualquier estado ergódico de un sistema que tenga algún tipo de desorden dinámico que pueda ser susceptible de adentrarse, evitando la cristalización, en un estado no ergódico con desorden estático puede ser un vidrio.

Tal y como introdujimos en la sección 1.1, existen varias fases intermedias, de materiales moleculares con forma pseudo-globular, que se encuentran entre la fase líquida y la fase sólida cristalina (traslacional y orientacionalmente ordenada). Estas fases presentan un orden parcial donde algunos de sus grados de libertad siguen estando activos generando cierto grado de desorden dinámico. En el caso de las fases plásticas (o orientacionalmente desordenadas), las moléculas mantienen un orden posicional en una red cristalina de simetría definida mientras que tienen libertad de rotación alrededor de sus centros de masas. Esta fase puede ser metaestabilizada por debajo de la temperatura de transición entre la fase plástica y la fase cristalina ordenada, de manera que se obtiene una fase plástica subenfriada. Al igual que en el líquido subenfriado, la dinámica de reorientación de las moléculas se ralentiza durante el enfriamiento y, llegados al umbral que define la transición vítrea donde los tiempos característicos superan los 100 s, la fase plástica deja de ser ergódica y la fase resultante corresponde a un tipo de vidrio llamado **vidrio orientacional** (OG) o “cristal vítreo”, donde el desorden orientacional es estático (figura 1.7). Un comportamiento análogo se puede obtener mediante una compresión isoterma.

Una versión más restrictiva en el desorden orientacional corresponde a aquellas fases cristalinas donde las moléculas presentan un número muy restringido de orientaciones posibles de equilibrio. La imagen temporal de la fase ergódica correspondería a un sólido cristalino con moléculas orientadas aleatoriamente en alguna de sus orientaciones equivalentes y evolucionando con saltos reorientacionales entre todas ellas. En este caso es habitual hablar de desorden ocupacional dinámico, ya que los átomos de las moléculas adquieren factores de ocupación fraccionarios. Esta fase puede ser metaestabilizada, de la misma manera que el líquido o las fases plásticas, llegando a producir el estado no ergódico correspondiente.

1.4. Anomalías universales de los vidrios a baja temperatura

A diferencia de los cristales, la dinámica vibracional de los vidrios estructurales (SG) y orientacionales (OG) no puede ser descrita en términos de soluciones de ondas periódicas o fonones que se propagan libremente por todo el sólido y, por lo tanto, no existe una teoría universal asociada a estos sistemas desordenados. Sin embargo, desde hace casi 50 años [19], se han obtenido muchas evidencias experimentales de la aparición de características “anómalas” en algunas de las propiedades termodinámicas de equilibrio, como el calor específico, y en algunas propiedades de transporte, como la conductividad térmica, de estos materiales. La aparición sistemática de estas características en distintos tipos de vidrios SG y OG ha conducido a la comunidad científica a categorizarlas como “*anomalías universales*” de los vidrios, de lo que se deduce que si un material presenta estas anomalías, forzosamente debe de pertenecer a la familia de los vidrios. Puesto que estas magnitudes físicas están relacionadas con el comportamiento de la dinámica vibracional, a falta de un marco teórico universal, se han desarrollado diversas teorías y modelos para encontrar una explicación final en el origen de dichas anomalías.

El comportamiento anómalo más común de los vidrios está relacionado con el calor específico a bajas temperaturas. Se trata del famoso *boson peak* (BP) [19, 20], típicamente encontrado por debajo de 20 K. Como hemos descrito en la sección 1.2, el modelo de Debye logra predecir exitosamente el comportamiento del calor específico a muy bajas temperaturas ($C_p \propto T^3$) en los sólidos cristalinos. Sin embargo, el BP de los vidrios se manifiesta como una desviación del comportamiento esperado de Debye, y se evidencia como un pico ancho cuando los datos se representan en coordenadas reducidas, es decir, $C_p(T)/T^3$ en función de T . A partir de la estrecha relación del calor específico con la densidad de estados vibracional (VDOS, $g(\omega)$), el pico BP se asocia a un exceso de estados vibracionales de baja frecuencia (típicamente del orden de 1 THZ, o equivalentemente entre 2 – 6 meV) respecto el comportamiento $\sim \omega^2$ de Debye. Análogamente, en representación reducida, $g(\omega)/\omega^2$, el BP se observa como un pico por encima del nivel horizontal

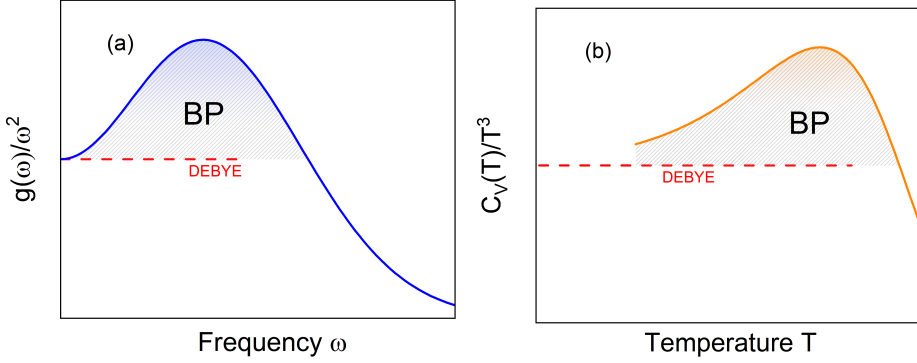


Figura 1.8: Esquema del *boson peak* (BP) en (a) VDOS y (b) C_V , en representación reducida al modelo de Debye en la región de energías y temperaturas donde usualmente se manifiesta el pico. Las líneas rojas horizontales representan el nivel teórico de Debye y la región sombreada corresponde al exceso respecto este nivel horizontal.

de Debye. La figura 1.8 muestra una representación esquemática del comportamiento de la VDOS en función de la frecuencia de vibración (panel (a)) y del calor específico a volumen constante, C_V , en función de la temperatura (panel (b)). Ambas magnitudes están reducidas al modelo de Debye en la región de baja energía y baja temperatura donde el BP es usualmente visible.

Otra de las anomalías universales que se observa típicamente por debajo de 1 – 2K en el calor específico corresponde a su comportamiento lineal con la temperatura $C_p \propto T$. En compuestos metálicos este término proviene de una contribución de los electrones al calor específico a muy bajas temperaturas [5] mientras que para compuestos no metálicos el origen de esta contribución es aún tema de debate. Uno de los modelos más extendidos para la descripción del término lineal en el estado vítreo es el *tunneling model* de un sistema de dos niveles (*two-level system*, TLS) [19–22]. En este modelo fenomenológico se considera una distribución aleatoria de dos estados configuracionales de similar energía a lo largo de todo el sistema, y se postula la existencia de átomos/moléculas o pequeños grupos de los mismos en el sólido amorfo que pueden transitar por efecto túnel entre estos dos niveles energéticos con la ayuda de la emisión o la absorción de un fonón térmico. La figura 1.9 muestra la comparación del calor específico a baja temperatura de distintas

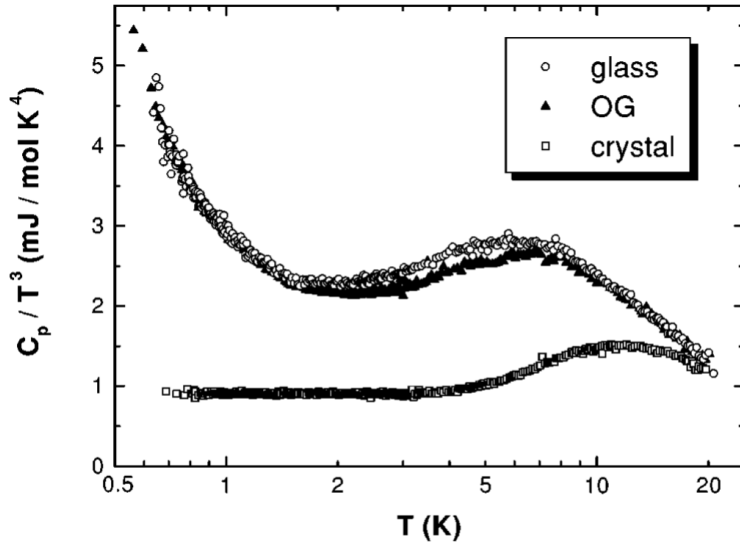


Figura 1.9: Calor específico experimental del etanol deuterado a bajas temperaturas en representación reducida al modelo de Debye para dos fases vítreas (SG y OG) en comparación con la correspondiente fase cristalina. En las fases SG y OG se observa la presencia del término lineal mientras que en la fase cristalina, por debajo de 4 K, presenta el comportamiento esperado de tipo Debye. Figura extraída de [23].

fases del etanol deuterado (vidrio estructural, vidrio orientacional y cristal) [23]. El caso del etanol deuterado es un claro ejemplo de la existencia del término lineal (dependencia T^{-2} en C_p/T^3) en las fases vítreas con distinto grado de desorden mientras que en la fase cristalina se mantiene constante en el nivel de Debye. En el trabajo sobre el etanol, el término lineal en el etanol deuterado fue atribuido a la existencia de TLS.

Por último, la tercera anomalía universal de los vidrios se encuentra en la dependencia de la conductividad térmica $\kappa(T)$ con la temperatura [26]. A bajas temperaturas, los sólidos cristalinos presentan una dependencia T^3 dominada por fonones térmicos en un régimen balístico. A partir de cierta temperatura los efectos difusivos empiezan a ser dominantes lo que provoca una disminución de la conductividad térmica debido a interacciones fonón-fonón. En los sólidos amorfos (vidrios) el valor de la conductividad se ve truncado debido a la presencia del

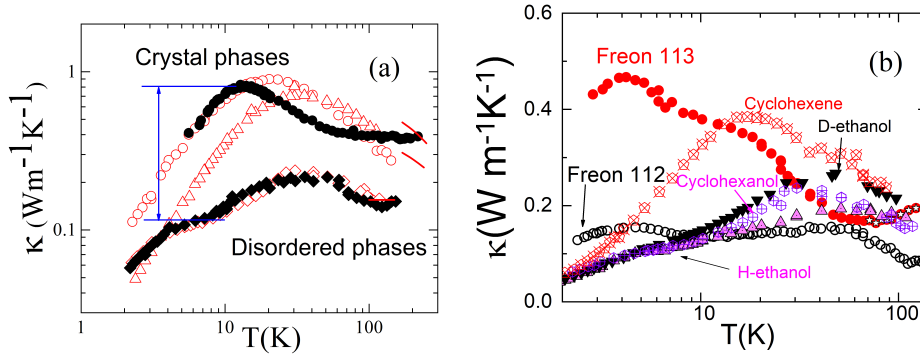


Figura 1.10: Conductividad térmica experimental en función de la temperatura de sólidos cristalinos y amorfos. (a) Datos correspondientes a fases cristalinas (II y III) y la fase OG del compuesto ciclohexanol (puntos rojos) en superposición a la comparación entre la fase cristalina II y OG del compuesto cianociclohexano [24] (puntos negros). (b) Comparación de las medidas experimentales de diversos compuestos con fases de baja temperatura desordenadas [25]: freones 112 y 113, H-etanol y D-etanol, ciclohexeno y ciclohexanol.

desorden en la muestra. El desorden provoca una distribución cuasi-continua de centros por los cuales los fonones se ven dispersados, dificultando así la conducción de calor. Como consecuencia, la diferencia entre los valores de conductividad térmica de un cristal ordenado y un sólido amorfo puede llegar a ser de varios órdenes de magnitud. De hecho, la presencia de defectos en un cristal ordenado genera una dependencia T^2 en la conductividad térmica debido a la dispersión de los fonones en los mismos. La firma característica del comportamiento de la conductividad térmica en los vidrios es una violación de la dependencia T^3 (o T^2 en el caso de cristales con defectos) así como una reducción drástica del valor de la conductividad térmica y la existencia de un *plateau* a temperaturas del orden de 10 K. En la figura 1.10 se muestran varios ejemplos del comportamiento de la conductividad térmica experimental de sólidos cristalinos y amorfos. El panel (a) corresponde a la comparación entre las fases cristalinas (II y III) y la fase OG del compuesto ciclohexanol en superposición a la comparación entre la fase cristalina II y la fase OG del compuesto cianociclohexano [24]. El panel (b) muestra la comparación de las medidas de diversos compuestos con fases desordenadas [25].

1.5. Modelos y propuestas teóricas

Las anomalías del estado vítreo consideradas universales se han observado en diversos sistemas que presentan cierto grado de desorden, tanto en los vidrios estructurales (SG), como en los vidrios orientacionales OG, incluyendo cristales moleculares con desorden ocupacional, entre otros. Desde las primeras observaciones de estas anomalías [19], se han propuesto diferentes modelos que intentan explicar el origen de estas características observadas experimentalmente tanto en la VDOS como en el calor específico, así como en la conductividad térmica. En esta sección vamos a mencionar algunas de las propuestas que serán relevantes para los resultados de esta tesis.

1.5.1. Soft Potential Model

Probablemente el modelo más extendido y usado para la caracterización cuantitativa de las anomalías BP y TLS es el *Soft Potential Model* (SPM). El modelo TLS del TM logra describir por sí solo el comportamiento lineal del calor específico por debajo de $1 - 2$ K, sin embargo deja de ser válido por encima de esta temperatura debido a la existencia de otras contribuciones dominantes que dan lugar al BP. De esta manera, como extensión al modelo, el SPM propone que las propiedades de exceso observadas en la VDOS y en el calor específico (BP) vienen dadas por la existencia de modos blandos de vibración en coexistencia con las ondas acústicas que se propagan por el sólido. Estos modos blandos corresponden a oscilaciones atómicas (o moleculares) bajo la influencia de un potencial blando de tipo $V(x) = W(D_1x + D_2x^2 + x^4)$, siendo x una coordenada general (adimensional) de desplazamientos atómicos [27–29]. El parámetro D_2 puede ser positivo (pequeño) o incluso negativo y caracteriza la fuerza de recuperación, mientras que D_1 aporta el carácter asimétrico del potencial. El peso relativo de los parámetros D_1 y D_2 indica si el sistema presenta contribución dominante de TLS o de vibraciones blandas.

En el plano $D_1 - D_2$ de la figura 1.11 se pueden diferenciar dos regiones claras correspondientes a estas dos situaciones. Para D_2 pequeños y positivos, el potencial muestra un único pozo asimétrico y ancho, de forma que la contribución

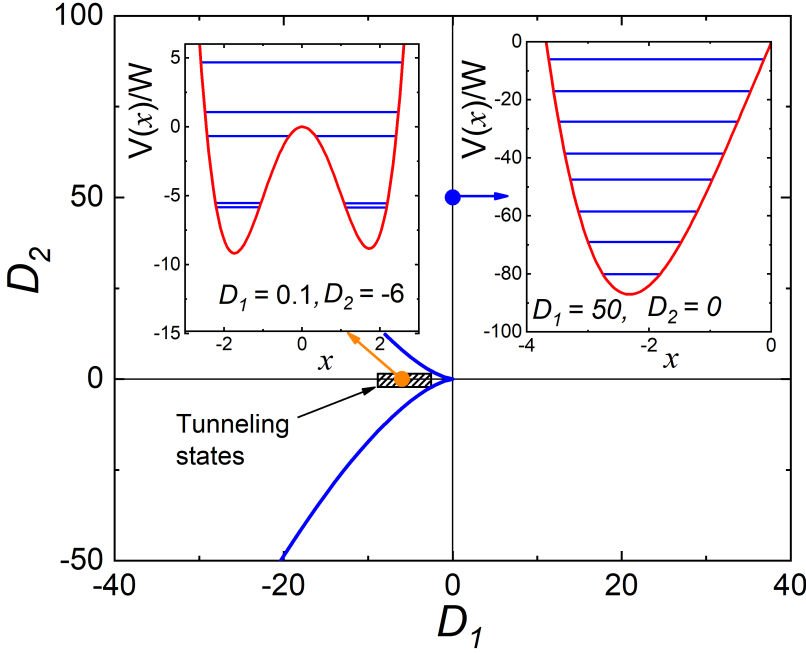


Figura 1.11: Mapa de los parámetros $D_1 - D_2$ del modelo SPM. La región donde $D_2 < 0$ muestra la existencia del doble pozo en el potencial $V(x)$ donde se puede manifestar una contribución TLS dominante. En la región donde $D_2 > 0$ se observa únicamente un pozo de potencial asimétrico. Figura propia basada en la figura 1 de [30].

dominante corresponde a modos vibracionales blandos que interaccionan con las ondas acústicas. Como consecuencia, la densidad de estados manifiesta un término adicional que depende de la frecuencia de vibración como $\sim \omega^4$ por encima del comportamiento de tipo $\sim \omega^2$ de Debye. Por otro lado, para valores D_2 negativos, encontramos que $V(x)$ presenta dos pozos de potencial de similar energía, una situación análoga al modelo TM donde se dan transiciones por efecto túnel entre dos niveles de similar energía separados por una barrera de potencial (TLS). Los parámetros D_1 y D_2 no son constantes en todo el sistema, y los valores están aleatoriamente distribuidos alrededor del punto $(0, 0)$ del mapa $D_1 - D_2$.

Sin entrar al detalle de las derivaciones, que se pueden encontrar en [30], cabe mencionar que el modelo logra aproximar el comportamiento de la densidad

de estados a bajas frecuencias como una suma de tres términos: la contribución vibracional de Debye que proviene de las ondas acústicas, otra contribución vibracional $\sim \omega^4$ de los modos blandos localizados y, por último, un término efectivo independiente de la frecuencia que engloba los efectos de tipo TLS. La función $g(\omega)$ efectiva toma la siguiente forma:

$$g(\omega) = c_0 + c_2\omega^2 + c_4\omega^4, \quad (1.12)$$

donde los coeficientes c_0 , c_2 y c_4 corresponden a los parámetros efectivos (positivos) de las contribuciones TLS, Debye y modos blandos de baja energía, respectivamente. Cada término provoca un efecto en el calor específico que se puede calcular mediante la integral 1.4 presentada en la sección 1.2.

La figura 1.12 muestra los resultados de un ejercicio académico sobre el cálculo del calor específico teórico a partir de la distribución $g(\omega)$ propuesta en la ecuación 1.12. En el estudio se representa el calor específico reducido al modelo de Debye en función de la temperatura. Dependiendo de los parámetros c_0 , c_2 y c_4 , se pueden observar distintas situaciones: en el panel (a) se ha calculado el calor específico solamente con la contribución de Debye ($c_0 = 0$, $c_2 > 0$ y $c_4 = 0$), el comportamiento es el esperado en la aproximación de baja temperatura, donde el calor específico es proporcional a T^3 . Los paneles (b) y (c) muestran cómo se altera el comportamiento de Debye (nivel horizontal) activando los parámetros c_4 y c_0 , respectivamente. Finalmente, el panel (d) incluye el cálculo total con todas las contribuciones activadas a la vez. Podemos observar la conexión directa entre la contribución de modos blandos de baja energía (asociado al coeficiente c_4) y el pico de tipo BP en el calor específico. Por otro lado, el término c_0 de la contribución TLS controla la forma del calor específico en la región de muy bajas temperaturas, concretamente con una dependencia lineal con T .

Debido a que es imposible la determinación del término c_0 a partir de medidas experimentales de la densidad de estados vibracional, es más común aplicar el modelo SPM directamente sobre los datos experimentales del calor específico de baja temperatura mediante una función polinómica cuyos términos están directamente relacionados con cada contribución individual [31]. De esta manera, el calor

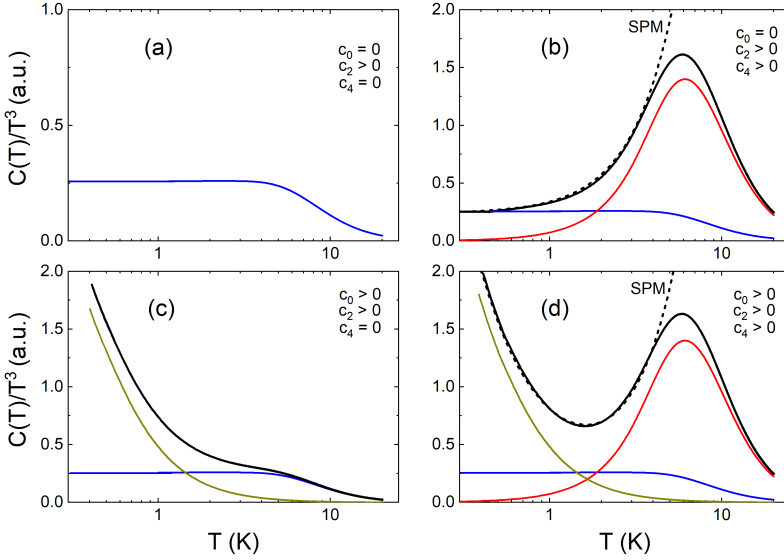


Figura 1.12: Calor específico teórico obtenido a partir de la relación 1.4 usando la ecuación 1.12 con diferentes opciones de los parámetros c_0 , c_2 y c_4 : (a) $c_0 = 0$, $c_2 > 0$ y $c_4 = 0$, (b) $c_0 = 0$, $c_2 > 0$ y $c_4 > 0$, (c) $c_0 > 0$, $c_2 > 0$ y $c_4 = 0$ y (d) $c_0 > 0$, $c_2 > 0$ y $c_4 > 0$. Curvas amarilla, azul, y roja corresponden a las contribuciones individuales al calor específico de la densidad de estados con coeficientes c_0 , c_2 y c_4 , respectivamente. Curva negra continua representa el calor específico total. Ajuste SPM (línea discontinua) por debajo de la temperatura del BP en (b) y (d) usando directamente la ecuación 1.13.

específico puede ser estimado como

$$C_p(T) = C_{TLS}T + C_D T^3 + C_{sm} T^5, \quad (1.13)$$

donde los coeficientes C_{TLS} , C_D y C_{sm} corresponden a la contribuciones de TLS, Debye y modos blandos de baja energía, respectivamente. Esta función es válida únicamente por debajo de la temperatura, T_{max} donde la curva C_p/T^3 presenta el máximo relativo. Por encima de esta temperatura, efectos difusivos no contemplados en este modelo empiezan a ser dominantes en el calor específico. En los paneles (b) y (d) se ha superpuesto la ecuación 1.13 ajustada para el ejercicio realizado previamente (línea negra discontinua).

1.5.2. Conexión entre el BP y la primera singularidad de van Hove

Otros modelos propuestos sugieren de una posible conexión entre la anomalía BP de los vidrios y la primera singularidad de van Hove provocada por fonones acústicos transversales (TA) en la frontera de la 1ZB de los homólogos cristalinos. Para entender como surge esta conexión vamos a hacer un repaso de distintos estudios cuyos argumentos apuntan en esa dirección.

En primer lugar, debemos mencionar el estudio de W. Schirmacher, et al. publicado en 1998 [32]. En el artículo los autores presentan un estudio numérico de un modelo de osciladores armónicos acoplados para una red cúbica representados por interacciones a primeros vecinos con constantes de fuerzas $K_{i,j}$ independientes. Para modelar el carácter desordenado de los vidrios, estas constantes son tratadas como variables aleatorias que cumplen una distribución Gaussiana de anchura σ , truncada inferiormente imponiendo un valor mínimo de corte K_{min} a las constantes de fuerza. Por lo tanto, el grado de desorden de la red queda controlado a partir de estos dos parámetros. El Hamiltoniano correspondiente adquiere elementos no diagonales en la matriz, cuya diagonalización genera un conjunto de autovalores y autovectores como solución del sistema vibracional estable. El espectro de las autofrecuencias de vibración $\{\omega_i\}$ es inicialmente discreto debido a efectos de tamaño finito del sistema, cuyas correcciones devuelven una distribución continua correspondiente a la densidad de estados vibracional del sistema desordenado $g(\omega)$, representada para diferentes valores de σ y K_{min} en la figura 1.13 como función reducida al modelo de Debye, $g(\omega)/\omega^2$. En la figura se observa la típica anomalía BP de los vidrios en todos los casos de una red desordenada ($\sigma \neq 0$).

De este estudio se derivan dos conclusiones principales: (i) la anomalía BP está presente en las redes desordenadas y puede ser controlada con el grado de desorden (en el modelo, calibrando K_{min} y σ). Si el desorden aumenta, el pico de tipo BP de la VDOS se intensifica y se desplaza a energías más bajas. (ii) En el límite de una red totalmente ordenada ($\sigma = 0$) el resultado muestra el comportamiento típico de $g(\omega)$ con puntos críticos muy similares a las singularidades de van Hove provocadas por ondas acústicas en el límite de la 1ZB. Estas singularidades desaparecen con la

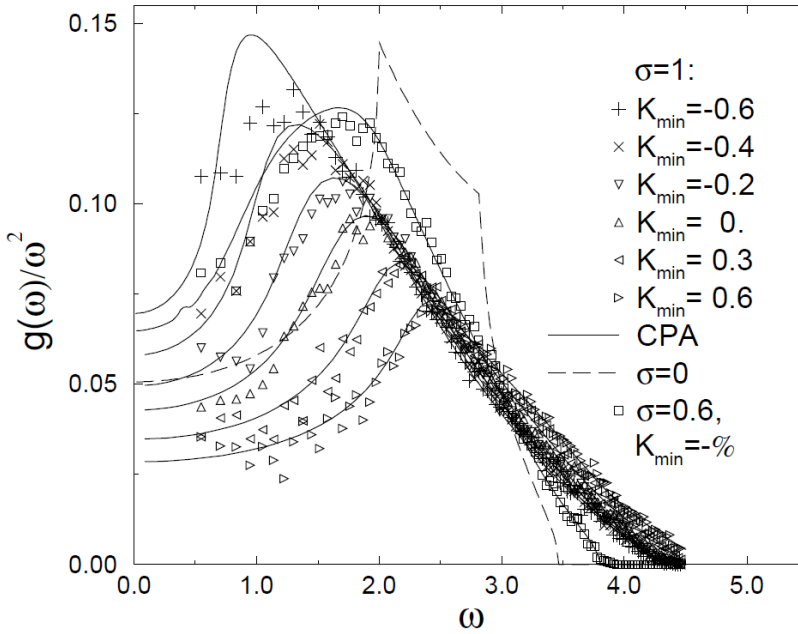


Figura 1.13: Representación reducida al modelo de Debye de la VDOS ($g(\omega)/\omega^2$) calculada numéricamente para diferentes valores de K_{min} y σ de la distribución Gaussiana. La línea discontinua corresponde al caso de la red ordenada ($\sigma = 0$). Figura extraída de [32].

introducción del desorden de manera que el pico se suaviza dando lugar al conocido BP de los vidrios.

Según Schirmacher, el resultado obtenido en este estudio particular corresponde a una característica general de todos los sistemas armónicos desordenados y no es necesario postular la existencia de modos localizados “blandos” ni contar con el carácter anarmónico de las vibraciones, tal y como propone el SPM.

Posteriormente, en el año 2000, S. N. Taraskin et al. publicaron un estudio sobre las vibraciones en los sólidos amorfos [33] siguiendo la misma filosofía que el estudio de Schirmacher mencionado. En este caso, los autores realizaron un estudio analítico con un método basado en la aproximación de potenciales coherentes (CPA) [34–36]. Los resultados presentan una distribución espectral $g(\omega)$ continua referentes a oscilaciones armónicas no localizadas. Las propiedades de exceso (BP) están controladas con el desorden introducido en las constantes de fuerza y, en

el límite de una red cristalina no desordenada, la VDOS presenta singularidades de van Hove. La conclusión principal del estudio es, por tanto, idéntica a la de Schirmacher, ya que indica que las vibraciones responsables de la aparición del BP en los sistemas desordenados son del mismo tipo que las que provocan la primera singularidad de van Hove en el caso la red ordenada.

Schirmacher publicó en 2006 y 2007 otros dos estudios en el que introduce un modelo de vibraciones para un medio continuo, elástico y desordenado [37, 38]. La teoría de la elasticidad lineal de un medio continuo permite la descripción de las propiedades elásticas en términos de los conocidos *parámetros de Lamé* λ y μ , siendo éste último el coeficiente elástico transversal o módulo de cizalladura. En el modelo de un medio desordenado, el desorden viene introducido como fluctuaciones espaciales en el módulo de cizalladura: $\mu(\mathbf{r}) = \mu_0 + \Delta\mu(\mathbf{r})$. Estas fluctuaciones se introducen como una variable aleatoria con distribución Gaussiana de anchura $\gamma_\mu = \overline{(\Delta\mu)^2}$ y sin correlaciones espaciales. Por lo tanto, el grado de desorden se controla directamente con la anchura de la distribución. El formalismo teórico usado es análogo a una teoría de campos y la densidad de estados vibracional se obtiene a partir de las funciones de Green transversales y longitudinales asociadas (los detalles matemáticos de la derivación se pueden encontrar en [37]). La estabilidad del sistema se mantiene siempre por debajo de un valor crítico en el grado de desorden γ_μ^c . Por debajo de este valor, la VDOS reducida, $g(\omega)/\omega^2$, presenta un pico suave por encima del nivel de Debye compatible con la anomalía BP de los vidrios. Por encima de la frecuencia del pico BP, donde los modos difusivos son dominantes, la VDOS reducida decae exponencialmente. Este estudio también logra obtener el comportamiento anómalo de la conductividad térmica con la temperatura (*plateau*) debido a las excitaciones vibracionales que provocan el BP en la densidad de estados de un sistema desordenado.

Finalmente, varios estudios, como el de H. Shintani y H. Tanaka [39] en 2008, y el de A. I. Chumakov et al. [40], han reforzado la conexión entre la singularidad de van Hove de un sistema cristalino y el BP del estado vítreo y coinciden en que la anomalía BP está relacionada con los fonones acústicos trasversales. En una red cristalina, las ramas de dispersión acústicas se aplanan en el límite de la 1ZB, provocando las singularidades de van Hove, siendo la primera de ellas causada por

fonones acústicos transversales. Sin embargo, en una red desordenada la frontera de zona no está bien definida puesto que no hay periodicidad en el sistema. Aún así, es posible definir una pseudo-zona de Brillouin cuyos límites varían dependiendo del punto. La consecuencia en la densidad de estados del sistema desordenado resulta en singularidades de van Hove suavizadas, distorsionadas y desplazadas hacia energías más blandas y generando el efecto de exceso sobre el nivel teórico de Debye de un sólido cristalino.

1.5.3. Teoría universal de Baggioli & Zaccone

Los modelos mencionados pertenecen a un conjunto más amplio de propuestas para las vibraciones en sólidos amorfos. Todos ellos se nutren de la presencia del desorden para explicar la existencia de las anomalías vítreas. Sin embargo, en la última década han proliferado resultados experimentales de sistemas no desordenados que manifiestan algunas o todas las características anómalas asociadas únicamente a los vidrios. Algunos ejemplos donde se han observado estos comportamientos son: cristales ordenados atómicos y moleculares, criocristales, cristales termoelectricos y cristales incommensurables entre otros.

El debate sobre el origen de estas anomalías se ha intensificado en los últimos años puesto que todos los modelos presentados no incluyen los sistemas ordenados en la universalidad de estas propiedades. Esta crisis ha puesto de manifiesto la necesidad de un marco conceptual común que englobe la casuística completa de los sistemas desordenados y ordenados.

En los últimos 3 – 4 años ha surgido una propuesta prometedora por parte de Baggioli & Zaccone [41–43]. La estrategia está basada en una teoría de campo efectivo para las excitaciones vibracionales de un sólido, sin la suposición de que el sistema sea ordenado o desordenado ya que el modelo no incluye explícitamente la microestructura del sólido. El desarrollo tiene en cuenta tanto la propagación de las excitaciones vibracionales como los efectos difusivos de las mismas. El punto de partida es la relación de dispersión de las excitaciones. La teoría de Debye asume que la frecuencia de oscilación de las ondas acústicas depende linealmente con el vector de onda $\omega = vq$. En términos generales, la nueva propuesta asume que

las excitaciones acústicas transversales y longitudinales presentan una relación de dispersión que incluye los efectos de anarmonicidad del sistema, de manera que puede escribirse como

$$\omega_{L,T}^2(q) = v_{L,T}^2 q^2 - Aq^4 + i\omega D_{LT}^{ac.} q^2 \quad (1.14)$$

el primer término cuadrático corresponde a la relación lineal típica con velocidad de propagación $v_{L,T}$. Los efectos anarmónicos se incluyen a partir de dos términos adicionales: (i) una corrección de la relación de dispersión lineal (término $\sim q^4$) controlada por el parámetro A y (ii) una contribución de amortiguamiento difusiva, controlada por el coeficiente $D_{LT}^{ac.}$. Los índices L y T corresponden al carácter longitudinal y transversal de la onda acústica, respectivamente.

Por otro lado, se asume también la existencia de modos ópticos de baja frecuencia, el primero de ellos con valor ω_0 en el centro de la red recíproca. Análogamente al caso de las ondas acústicas, el modo óptico puede presentar efectos anarmónicos englobados dentro de los parámetros A' , $D^{opt.}$, correspondientes a correcciones en la forma de la rama de dispersión y a efectos difusivos, respectivamente.

$$\omega^2(q) = \omega_0 - A'q^4 + i\omega D^{opt.} q^2. \quad (1.15)$$

La densidad de estados vibracional derivada de las excitaciones acústicas y ópticas se obtienen a partir de las correspondientes funciones de Green (detalles disponibles en las referencias [41–43]). La VDOS total, por tanto, pertenece a una suma de las contribuciones acústicas y ópticas $g(\omega) = g_{ac.}(\omega) + g_{opt.}(\omega)$. El modelo predice que el exceso en la densidad de estados (el conocido BP de los vidrios), puede ser inducido por varios mecanismos ajenos a la singularidad de van Hove. Uno de ellos corresponde a un carácter anarmónico fuerte de los modos acústicos (controlado con los coeficientes A y $D^{ac.}$) [43]. El pico BP asociado a las curvas de VDOS reducida se ve intensificado cuando la anarmonicidad aumenta. Por otro lado, la existencia de modos ópticos apilados a bajas frecuencias, $\omega_{0,i}$, puede inducir directamente un pico sobre el nivel de Debye en $g(\omega)/\omega^2$ cuando éstos tienen energías similares a las ramas acústicas en el límite de la 1ZB. Contrariamente, para modos ópticos muy separados de los acústicos (frecuencias $\omega_{0,i}$ altas respecto las de las ramas acústicas) el BP se desvanece. La figura 1.14 muestra las curvas

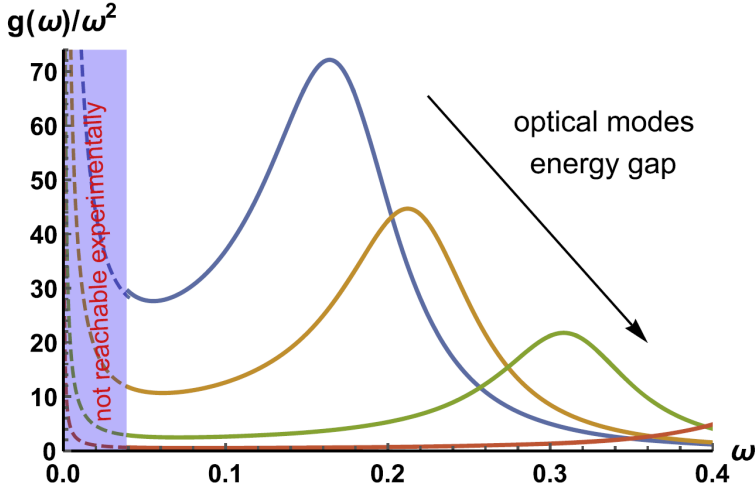


Figura 1.14: Ejemplo de la densidad de estados vibracional obtenido con el modelo propuesto en función de la posición ω_0 del primer óptico de baja energía (indicado con la flecha en la figura). Figura extraída de [42].

$g(\omega)/\omega^2$ para valores crecientes de la frecuencia ω_0 del modo óptico de más baja energía. Se concluye por tanto, que únicamente fonones ópticos de baja energía son capaces de inducir la anomalía BP de los vidrios en cristales perfectamente ordenados.

Los coeficientes de amortiguamiento anarmónico D de los fonones son generalmente dependientes de la temperatura. Comúnmente, los procesos anarmónicos de los fonones ópticos se estudian mediante los mecanismos de Klemens [44], en el que un fonón óptico decae en dos fonones acústicos. En el modelo, considerar la dependencia en temperatura del proceso lleva a la deducción de la siguiente expresión para el coeficiente $D^{opt.}$.

$$D^{opt.}(T) = D_0 \left[1 + \frac{2}{(\exp(\hbar\omega/k_B T) - 1)} \right]. \quad (1.16)$$

La presencia del factor Bose-Einstein en la expresión 1.16 provoca afectaciones importantes en el cálculo de la VDOS final. La figura 1.15 muestra cómo el aumento del coeficiente $D^{opt.}$ afecta a la forma final de la VDOS en representación reducida.

A medida que aumenta el carácter anarmónico de las oscilaciones ópticas de

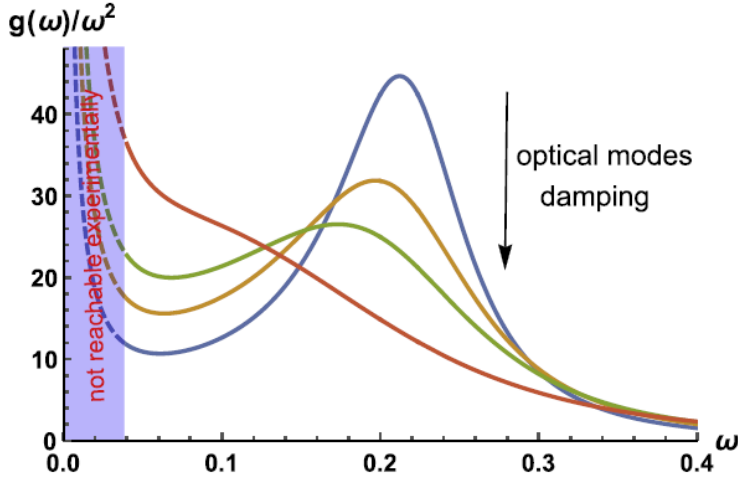


Figura 1.15: Ejemplo de la densidad de estados vibracional obtenido con el modelo propuesto para valores crecientes del parámetro de anarmonicidad (indicado con la flecha en la figura) de los modos ópticos de baja frecuencia. Figura extraída de [42].

baja energía, aparece un aumento de estados a frecuencias $\omega \rightarrow 0$, con una consecuente disminución del pico BP. Esta transferencia de peso en la distribución $g(\omega)$ hacia frecuencias bajas implica, consecuentemente, la aparición de un término lineal en el calor específico. Estas predicciones (nunca vistas anteriormente) contradicen al SPM, en el que se asocia éste término a la existencias de procesos TLS.

En resumen, la teoría de Baggioli & Zaccone predice las anomalías asociadas a los vidrios (BP y término lineal en el calor específico) a partir de los efectos anarmónicos de los modos acústicos y ópticos de baja energía, que provienen de mecanismos distintos en cada uno de ellos. Cualquier resultado experimental, de la VDOS a baja frecuencia o del calor específico a bajas temperaturas, podría ser reproducido a partir de la calibración apropiada entre la posición en frecuencia de los modos ópticos blandos respecto las ramas de dispersión acústicas y el grado de anarmonicidad del sistema, sin ser relevante el carácter ordenado o desordenado de la fase en cuestión.

1.6. Objetivos

El objetivo principal de esta tesis es el estudio de las anomalías universales asociadas al estado vítreo en sólidos cristalinos formados por moléculas rígidas que muestran un cierto grado de desorden, como lo son aquellas fases orientacionalmente desordenadas con un número finito y reducido de orientaciones equivalentes impuestas por las simetrías de la red cristalina. Además, en los casos en que se pueda acceder a una fase cristalina ordenada de mínima entropía se ha tomado esta fase como referencia para el estudio del rol del desorden sobre estas anomalías.

Para tal fin, se han estudiado diversos materiales en las fases de baja temperatura a través de una misma metodología. Esta metodología engloba:

- Determinación de la densidad de estados vibracional mediante técnicas experimentales de dispersión inelástica de neutrones.
- Medidas experimentales del calor específico a baja temperatura para la asociación unívoca de las características presentes en la densidad de estados vibracional con los fenómenos anómalos visibles en las propiedades termodinámicas.
- Cálculos *ab initio* basados en la teoría *density functional theory* DFT para caracterizar la naturaleza de las vibraciones presentes en la densidad de estados vibracional.

Por otro lado, este objetivo principal contiene transversalmente varios objetivos secundarios. Éstos corresponden a la caracterización apropiada de las fases desordenadas y las transiciones vítreas, cuando esta información esté ausente en la literatura, mediante técnicas de calorimetría diferencial de barrido, ña determinación del diagrama presión-temperatura o presión-volumen-temperatura y espectroscopía dieléctrica.

Los materiales seleccionados para el estudio que se presenta en esta tesis son: la familia de halometanos $\text{CBr}_n\text{Cl}_{4-n}$ con $n = 0, 1, 2$ (capítulo 3), dos derivados del adamantano: 2-adamantanona y 1-fluoro-adamantano (capítulos 5 y 6) y tres compuestos de molécula planar como el tiofeno normal y deuterado (capítulo 4), y los compuestos paracloronitrobenceno y pentacloronitrobenceno (capítulo 7).

Bibliografía

- [1] J. A. Barker and D. Henderson, “What is “liquid”? Understanding the states of matter,” *Rev. Mod. Phys.*, vol. 48, pp. 587–671, Oct 1976.
- [2] D. Andrienko, “Introduction to liquid crystals,” *Journal of Molecular Liquids*, vol. 267, pp. 520–541, 2018. Special Issue Dedicated to the Memory of Professor Y. Reznikov.
- [3] J. N. Sherwood, *The Plastically Crystalline State: Orientationally-Disordered Crystals*. A Wiley-Interscience publication, Wiley, New York, 1979.
- [4] C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*. Wiley, 2004.
- [5] N. W. Ashcroft, N. D. Mermin, *et al.*, *Solid state physics*, vol. 2005. holt, rinehart and winston, new york London, 1976.
- [6] H. Siethoff and K. Ahlborn, “Debye-temperature–elastic-constants relationship for materials with hexagonal and tetragonal symmetry,” *Journal of Applied Physics*, vol. 79, no. 6, pp. 2968–2974, 1996.
- [7] H. Siethoff and K. Ahlborn, “The Dependence of the Debye Temperature on the Elastic Constants,” *Physica Status Solidi (b)*, vol. 190, no. 1, pp. 179–191, 1995.
- [8] M. Born and K. Huang, *Dynamical Theory of Crystal Lattices*. International series of monographs on physics, Clarendon Press, 1988.
- [9] P. Debenedetti, *Metastable Liquids: Concepts and Principles*. Physical Chemistry: Science and Engineering, Princeton University Press, 1996.
- [10] R. Zallen, *The Physics of Amorphous Solids*. Wiley, 1983.
- [11] S. Arrhenius, “On the reaction rate of the inversion of non-refined sugar upon souring,” *Z. Phys. Chem.*, vol. 4, pp. 226–248, 1889.
- [12] H. Vogel, “Das temperaturabhängigkeitsgesetz der viskosität von flüssigkeiten,” *Phys. Z.*, vol. 22, pp. 645–646, 1921.

- [13] G. S. Fulcher, “Analysis of recent measurements of the viscosity of glasses,” *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 8, no. 6, pp. 339–355, 1925.
- [14] G. Tammann and W. Hesse, “Die abhängigkeit der viscosität von der temperatur bie unterkühlten flüssigkeiten,” *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, vol. 156, no. 1, pp. 245–257, 1926.
- [15] E. J. Donth, *The Glass Transition: Relaxation Dynamics in Liquids and Disordered Materials*. Berlin: Springer, 2001.
- [16] C. A. Angell and H. Kanno, “Density Maxima in High-Pressure Supercooled Water and Liquid Silicon Dioxide,” *Science*, vol. 193, p. 1121, 1976.
- [17] R. Böhmer, K. L. Ngai, C. A. Angell, and D. J. Plazek, “Nonexponential relaxations in strong and fragile glass formers,” *The Journal of chemical physics*, vol. 99, pp. 4201–4209, 1993.
- [18] R. Brand, P. Lunkenheimer, and A. Loidl, “Relaxation dynamics in plastic crystals,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 116, pp. 10386–10401, 2002.
- [19] R. C. Zeller and R. O. Pohl, “Thermal Conductivity and Specific Heat of Noncrystalline Solids,” *Physical Review B*, vol. 4, pp. 2029–2041, 1971.
- [20] W. A. Phillips, *Amorphous Solids: Low-Temperature Properties. Topics in Current Physics*, vol. 24. Springer, Berlin, 1981.
- [21] W. A. Phillips, “Tunneling states in amorphous solids,” *Journal of Low Temperature Physics*, vol. 7, no. 3-4, pp. 351–360, 1972.
- [22] P. W. Anderson, B. I. Halperin, and C. M. Varma, “Anomalous low-temperature thermal properties of glasses and spin glasses,” *Philosophical Magazine*, vol. 25, no. 1, pp. 1–9, 1972.
- [23] C. Talón, M. A. Ramos, and S. Vieira, “Low-temperature specific heat of amorphous, orientational glass, and crystal phases of ethanol,” *Physical Review B*, vol. 66, no. 1, p. 012201, 2002.

- [24] A. I. Krivchikov, O. A. Korolyuk, I. V. Sharapova, J. Ll. Tamarit, F. J. Bermejo, L. C. Pardo, M. Rovira-Esteva, M. D. Ruiz-Martin, A. Jezowski, J. Baran, and N. A. Davydova, “Effects of internal molecular degrees of freedom on the thermal conductivity of some glasses and disordered crystals,” *Physical Review B*, vol. 85, p. 014206, Jan 2012.
- [25] G. A. Vdovichenko, A. I. Krivchikov, O. Korolyuk, J. Ll. Tamarit, L. C. Pardo, M. Rovira-Esteva, F. J. Bermejo, M. Hassaine, and M. A. Ramos, “Thermal properties of halogen-ethane glassy crystals: Effects of orientational disorder and the role of internal molecular degrees of freedom,” *The Journal of chemical physics*, vol. 143, no. 8, p. 084510, 2015.
- [26] R. O. Pohl, X. Liu, and E. Thompson, “Low-temperature thermal conductivity and acoustic attenuation in amorphous solids,” *Reviews of Modern Physics*, vol. 74, no. 4, p. 991, 2002.
- [27] U. Buchenau, Y. M. Galperin, V. L. Gurevich, D. A. Parshin, M. A. Ramos, and H. R. Schober, “Interaction of soft modes and sound waves in glasses,” *Physical Review B*, vol. 46, no. 5, p. 2798, 1992.
- [28] D. A. Parshin, “Interactions of soft atomic potentials and universality of low-temperature properties of glasses,” *Physical Review B*, vol. 49, no. 14, p. 9400, 1994.
- [29] M. A. Ramos and U. Buchenau, *Tunneling Systems in Amorphous and Crystalline Solids*, ch. 9, pp. 527–569. Springer, Berlin, 1998.
- [30] M. A. Ramos, L. Gil, A. Bringer, and U. Buchenau, “The density of tunneling and vibrational states of glasses within the soft-potential model,” *physica status solidi (a)*, vol. 135, no. 2, pp. 477–492, 1993.
- [31] M. A. Ramos, “Are the calorimetric and elastic debye temperatures of glasses really different?,” *Philosophical Magazine*, vol. 84, no. 13-16, pp. 1313–1321, 2004.

- [32] W. Schirmacher, G. Diezemann, and C. Ganter, “Harmonic vibrational excitations in disordered solids and the ”boson peak”,” *Physical Review Letters*, vol. 81, 01 1998.
- [33] S. N. Taraskin, Y. L. Loh, G. Natarajan, and S. R. Elliott, “Origin of the boson peak in systems with lattice disorder,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 86, pp. 1255–1258, Feb 2001.
- [34] T. Odagaki and M. Lax, “Coherent-medium approximation in the stochastic transport theory of random media,” *Phys. Rev. B*, vol. 24, pp. 5284–5294, Nov 1981.
- [35] I. Webman, “Effective-medium approximation for diffusion on a random lattice,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 47, pp. 1496–1499, Nov 1981.
- [36] S. Summerfield, “Effective medium theory of A.C. hopping conductivity for random-bond lattice models,” *Solid State Communications*, vol. 39, no. 3, pp. 401–402, 1981.
- [37] W. Schirmacher, “Thermal conductivity of glassy materials and the “boson peak”,” *EPL (Europhysics Letters)*, vol. 73, no. 6, p. 892, 2006.
- [38] W. Schirmacher, G. Ruocco, and T. Scopigno, “Acoustic Attenuation in Glasses and its Relation with the Boson Peak,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 98, p. 025501, Jan 2007.
- [39] H. Shintani and H. Tanaka, “Universal link between the boson peak and transverse phonons in glass,” *Nature materials*, vol. 7, no. 11, p. 870, 2008.
- [40] A. I. Chumakov, G. Monaco, A. Monaco, W. Crichton, A. Bosak, R. Rüffer, A. Meyer, F. Kargl, L. Comez, D. Fioretto, *et al.*, “Equivalence of the boson peak in glasses to the transverse acoustic van hove singularity in crystals,” *Physical Review Letters*, vol. 106, no. 22, p. 225501, 2011.
- [41] M. Baggioli and A. Zaccone, “Universal Origin of Boson Peak Vibrational Anomalies in Ordered Crystals and in Amorphous Materials,” *Physical Review Letter*, vol. 122, p. 145501, Apr 2019.

-
- [42] M. Baggioli and A. Zaccone, “Low-energy optical phonons induce glassy-like vibrational and thermal anomalies in ordered crystals,” *Journal of Physics: Materials*, vol. 3, p. 015004, nov 2019.
- [43] M. Baggioli and A. Zaccone, “Unified theory of vibrational spectra in hard amorphous materials,” *Phys. Rev. Research*, vol. 2, p. 013267, Mar 2020.
- [44] P. G. Klemens, “Anharmonic decay of optical phonons,” *Physical Review*, vol. 148, pp. 845–848, Aug 1966.

Capítulo 2

Técnicas experimentales y computacionales

2.1. Calorimetría

La calorimetría se refiere al estudio térmico de los materiales y se basa en mediciones del calor intercambiado entre una fuente térmica y un cuerpo debido a sus cambios en las variables de estado (P , V , T) cuando éste sufre algún tipo de cambio físico o químico, y se usa principalmente para comprender las variaciones existentes en el calor específico de una muestra. En general, un calorímetro convencional aporta o extrae calor de una sustancia y de una *referencia* de manera lineal en el tiempo. La *referencia* se usa como una muestra bien conocida que sirve de base de comparación para el estudio de una muestra desconocida, por lo tanto, ésta debe de ser inerte en todo el rango de temperatura del análisis de la muestra a estudiar. Si durante el proceso de calentamiento o enfriamiento la sustancia presenta, por ejemplo, alguna transición de fase de primer orden, se verá reflejado en la diferencia de temperaturas entre la muestra y la referencia debido al calor latente de la transición.

Existen diferentes técnicas calorimétricas para el estudio térmico de una sustancia. En esta tesis hemos utilizado las siguientes:

- **Calorimetría diferencial de barrido (DSC):** se ha usado para determinar las temperaturas de transiciones de primer orden a presión normal (1 atm) y las variaciones de entalpía asociadas. También se puede usar para determinar temperaturas de transición vítreas o cambios en la capacidad calorífica relacionados con reacciones químicas.
- **Análisis térmico diferencial (ATD):** este sistema se ha combinado con un circuito de presión que permite obtener termogramas a presiones diferentes de la presión atmosférica (entre 0 y 300 MPa).
- **Calorimetría adiabática de bajas temperaturas:** se ha usado para determinar el calor específico de distintas sustancias desordenadas a muy baja temperatura usando el método adiabático y el método de relajación. Los compuestos halometanos se han medido en colaboración con el *laboratorio de bajas temperaturas* del *departamento de Física de la Materia Condensada* en la Universidad Autónoma de Madrid, donde se ha medido el calor específico mediante los métodos de calorimetría adiabática y relajación térmica. Los calores específicos de los compuestos 1-fluoro-adamantano, pentacloronitrobenzeno y para-cloronitrobenzeno se han obtenido en colaboración con el *Institute of Low Temperature and Structure Research, Polish Academy of Sciences* en Wrocław, Polonia. Las medidas del compuesto tiofeno se presentan en colaboración con el centro *Research Center for Thermal and Entropic Science* de la Osaka University en Toyonaka, Japón.

2.1.1. Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

La calorimetría diferencial de barrido, DSC por sus siglas en inglés, permite determinar con alta precisión diferentes temperaturas de transición como fusión/cristalización, transiciones vítreas, transiciones de fase *sólido-sólido*, procesos de oxidación, entre otras [1].

El equipo experimental usado es el analizador Q100 de *TA instruments* equipado con un sistema de enfriamiento (RCS) que opera entre 183 K y 823 K [2]. El sistema mide el calor que fluye hacia la muestra de estudio y hacia una referencia mientras ambas se ven afectadas por el mismo cambio de temperatura que varía

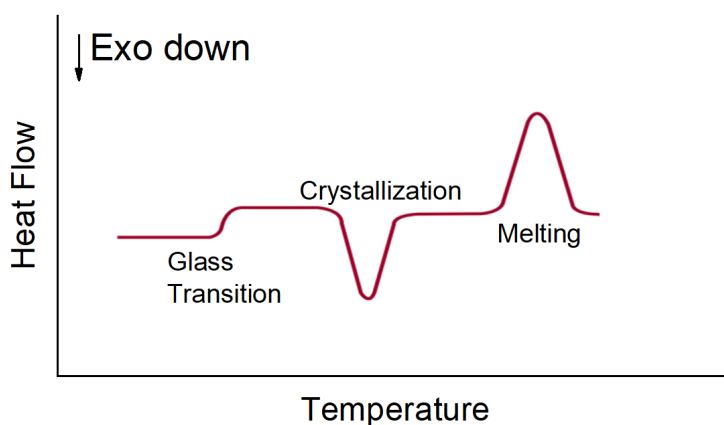


Figura 2.1: Representación del flujo térmico en función de la temperatura observado en DSC correspondiente a distintas transiciones producidas en una muestra. Exo down indica que los procesos exotérmicos se muestran hacia abajo. Imagen adaptada de [2].

linealmente con el tiempo. La referencia debe ser inerte en todo el rango de temperatura estudiado y, con una calibración previa de temperaturas y cambios de entalpías, se puede obtener el termograma de una sustancia. El termograma, por lo tanto, muestra el flujo térmico (*heat flow*) necesario en la muestra en función de la temperatura en procesos de calentamiento y enfriamiento a un ritmo constante.

Si durante el calentamiento o enfriamiento la muestra sufre una transición de fase (de primer orden), ésta tenderá a mantener su temperatura constante mientras que la referencia seguirá aumentando linealmente su temperatura. Esta tendencia por parte de la muestra provocará que fluya más (o menos) calor hacia ella para mantener la temperatura equilibrada con la referencia. Esto se verá reflejado en la adquisición de datos durante el barrido de temperatura como una alteración en la línea de base manifestándose, para este ejemplo, como un pico en el termograma. El sentido del pico se dará por encima o por debajo de la línea de base dependiendo de si el proceso es *exotérmico* o *endotérmico*. En la figura 2.1 se muestran como ejemplos ilustrativos los cambios en la línea de base producidos por diferentes procesos tomando como criterio de signos los procesos exotérmicos representados hacia abajo.

La muestra se prepara rellenando una cápsula de aluminio con la sustancia a estudiar, procediendo posteriormente a un encapsulamiento mediante una prensa que sella herméticamente la cápsula con una lámina, también de aluminio. La cantidad de masa que se suele usar puede variar entre 0,5 y 40 mg. La muestra y la referencia se introducen en dos sensores, para muestra y referencia, situados en el interior del horno. Mediante gas de purga (helio) se homogeneiza la temperatura del interior al mismo tiempo que se eliminan posibles restos de vapor de agua que pudieran condensar en un posible enfriamiento por debajo de temperatura ambiente. A través de un software de TA Instruments se realiza la programación del barrido en temperatura y la adquisición de datos correspondiente.

En la figura 2.2 se muestra un ejemplo de un termograma correspondiente a un evento endotérmico. A partir del termograma se puede determinar el inicio y el final de la transición a partir de la temperatura *onset*, T_o , y la temperatura final T_f , que se determinan mediante de la intersección de la recta tangente en el punto de pendiente máxima (tanto en la cola de subida como la de bajada) con la línea de base. La anchura del pico de transición experimental se conoce como factor de forma $\Delta T = T_f - T_o$, y depende de la pureza de la muestra a medir, la inercia térmica del instrumento, la conductividad térmica así como la cantidad de muestra introducida. Debido a todos estos factores, la temperatura característica de transición se toma de manera estándar como la temperatura *onset*, T_o , y no la temperatura del punto máximo del pico. Finalmente, la integración de la curva del pico de transición está relacionada con la variación de entalpía ΔH .

2.1.2. Análisis térmico diferencial (ATD) de alta presión

La técnica de análisis térmico diferencial (ATD) de alta presión [3] presenta varias diferencias notables respecto el DSC descrito. Para explicarlo vamos a dividir todo el sistema experimental en 3 principales regiones tal y como se puede observar en la figura 2.3.

La región ① está compuesta principalmente de un bloque metálico que contiene dos huecos en forma de pozos en la parte superior. En ellos tendremos el espacio para colocar la muestra a estudiar y la muestra de referencia conectadas cada una a

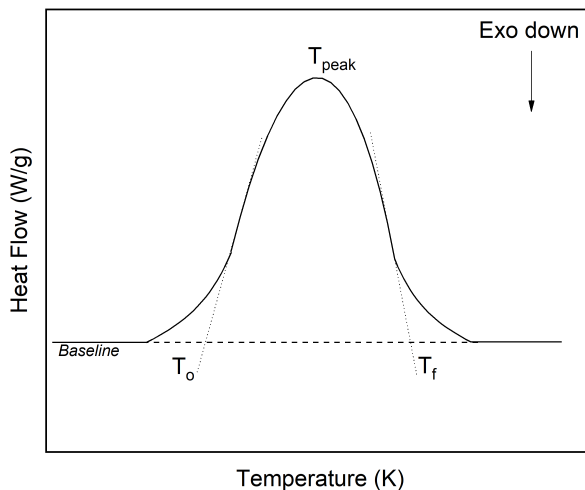


Figura 2.2: Ejemplo de pico endotérmico de un termograma y temperaturas asociadas a la transición.

un termopar para comparar las temperaturas de ambas continuamente. El bloque metálico está rodeado de una resistencia calentadora para proporcionar las mismas variaciones de temperatura a la muestra y a la referencia. Cuando la muestra presenta algún tipo de transición, por ejemplo una transición de primer orden, se produce una diferencia de temperaturas entre la muestra y la referencia que es recogida en las señales eléctricas por los termopares (efecto Seebeck). De la misma manera, cualquier otro tipo de evento que pueda modificar la capacidad calorífica de la muestra, ya sean transiciones vítreas, reacciones químicas o degradación de la sustancia entre otras, será recogida por los termopares y registrada por los voltímetros. Finalmente, en esta región también tenemos que tener en cuenta una medida de temperatura de referencia adicional a las de la muestra y de la referencia. Como temperatura de referencia usamos 273 K que la obtenemos con un termopar introducido en una mezcla de agua y hielo. Es importante mencionar que si el hielo de derrite completamente durante el experimento, la temperatura de referencia se verá afectada y no estaremos haciendo la conversión de señal eléctrica-temperatura

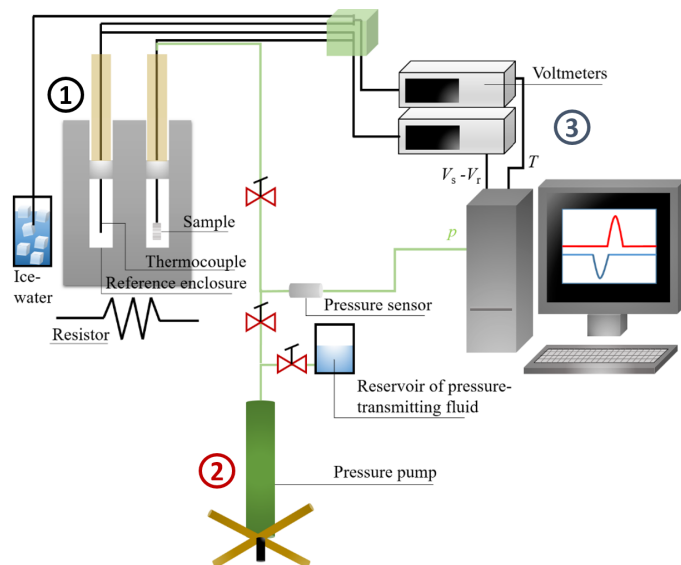


Figura 2.3: Esquema del sistema experimental ATD de alta presión. Figura adaptada de [4].

correctamente.

Una ventaja que tiene este sistema experimental no comercial en comparación con el DSC-Q100 es la posibilidad de registrar termogramas a presiones superiores a la atmosférica. Para ello el sistema cuenta con un circuito de presión (región ② de la figura 2.3) conectado a los pozos de la muestra y referencia, por los cuales se introduce líquido compresor. A través de una bomba manual se suministra o se extrae líquido del pozo para aumentar o reducir la presión hidrostática a la cual está sometida la cápsula que contiene la muestra. Con otra conexión anexa en un punto intermedio de este circuito se añade un sensor de presión que envía la información hacia el ordenador.

Por último, en la región ③ tenemos la parte del equipo para la adquisición de datos. Consta de un ordenador que recoge las señales que provienen de los voltímetros y del sensor de presión. Con el sensor de presión monitorizamos la presión a la que está sometida la muestra, de uno los voltímetros adquirimos los datos de temperatura del sistema, que será tomada únicamente de la señal del termopar que está conectado a la referencia, siempre teniendo en cuenta la temperatura

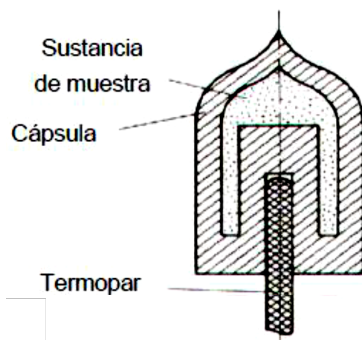


Figura 2.4: Esquema de la sección longitudinal de una capsula preparada para el ATD de presión. Figura modificada de [5].

de referencia del punto de fusión del agua. Con un segundo voltímetro se envían al ordenador las diferencias de voltaje entre el termopar de la referencia y de la muestra, llamado *voltaje diferencial*, V_{diff} . A través de un programa elaborado con LabView se procesan los datos para generar los termogramas correspondientes.

Los experimentos se realizan idealmente en condiciones isobáricas, fijando la presión y realizando un barrido en temperatura (calentamiento o enfriamiento) entre una temperatura inicial y final. A pesar de que el bloque metálico dilata poco en temperatura, y el rango de presiones no modifican sustancialmente su volumen, esto no ocurre así para el líquido transmisor de la presión. En consecuencia, los barridos en temperatura no son exactamente isobáricos. Sin embargo, el registro continuado de la presión permite asignar la temperatura de transición (T^*) a una presión bien determinada (P^*) que se adquiere de forma continua.

A diferencia del DSC, para este sistema experimental la capsula se prepara fundiendo estaño y usando moldes diseñados para dar forma de crisol al estaño fundido. Seguidamente, es necesario realizar una perforación en la base para introducir el termopar tal y como se muestra en la figura 2.4. El crisol finalmente se rellena completamente con la sustancia a estudiar y se sella. Es importante asegurarse de que no queden burbujas de aire dentro del crisol al sellarlo, ya que en ellas tendríamos equilibrio *sólido+vapor* y lo que pretendemos es la medida de transiciones de fases entre formas polimórficas (*sólido+sólido*) o fusiones (*sólido+líquido*) y no la coexistencia de tres fases. Por esta razón, siempre que sea

posible se rellenará el crisol con la muestra en fase líquida.

2.1.3. Calorimetría de bajas temperaturas

La importancia de la calorimetría a temperaturas extremadamente bajas, alrededor de 1 K, viene dada por el gran número de fenómenos físicos que ocurren a muy bajas temperaturas. Algunos de los ejemplos más famosos son los fenómenos superconductores de tipo I donde se requiere llegar a temperaturas por debajo del punto de licuación del Helio para que se manifiesten los fenómenos de acoplamiento electrón-electrón mediante la interacción con los fonones de la red. Otro ejemplo característico, que está directamente relacionado con el tema de la tesis, es el comportamiento anómalo del calor específico por debajo de 12 K observado en materiales vítreos desviándose de la predicción de Debye para materiales completamente cristalinos. En ambos casos es fundamental la determinación y comprensión del calor específico a bajas temperaturas. En estos casos, los equipos experimentales incluyen de alguna manera u otra baños térmicos de Helio líquido para bajar la temperatura lo más posible.

En este apartado se explicará brevemente dos métodos usados para la determinación del calor específico de distintos compuestos

Método adiabático o de Nernst: conceptualmente es el más sencillo de los tres y el más directo [6, 7]. En este sistema, la muestra y la *adenda* (todo aquello que rodea y/o contiene la muestra y que deberemos sustraer después de cada medida) tienen que estar aislados del foco térmico. Se aplica a la celda que contiene la muestra un pulso controlado de energía mediante una resistencia eléctrica, durante un período de tiempo finito Δt que produzca una variación de temperatura ΔT en el sistema, tal y como se observa en la figura 2.5. La potencia eléctrica suministrada a la muestra y a la adenda vendrá dada por $P_h = V_h I_h$. El calor específico c del conjunto muestra-adenda se obtiene aplicando la definición básica y, teniendo en cuenta que el calor aportado es $Q = P_h \Delta t = V_h I_h \Delta t$, obtenemos la siguiente expresión final:

$$c = \frac{1}{m} \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{Q}{\Delta T} \approx \frac{1}{m} \frac{V_h I_h \Delta t}{T_f - T_i}, \quad (2.1)$$

donde m es la masa de la celda (muestra + adenda). Finalmente, se deberá realizar

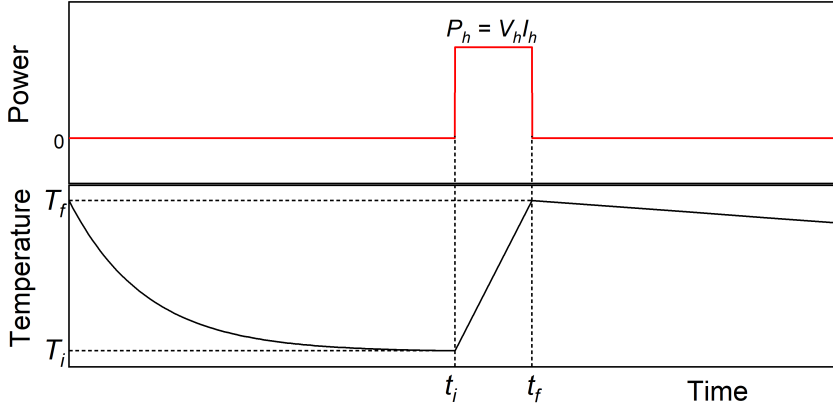


Figura 2.5: Método de Nernst: potencia suministrada y temperatura de la celda en función del tiempo.

una corrección de los datos a partir de la sustracción de mediciones de la adenda sola (celda vacía).

El método adiabático para muy bajas temperaturas es altamente no trivial ya que el acoplamiento térmico entre la muestra y adenda y alrededores es muy crítico. Es por esta razón que se utiliza un método alternativo, conocido como relajación térmica.

Método de relajación térmica: El esquema correspondiente a este método se muestra en la figura 2.6. En la parte exterior tenemos un anillo que hace de foco térmico conectado con hilo de nailon a un disco interior de zafiro. En el anillo se encuentra una resistencia que permitirá disipar una determinada potencia eléctrica, y en el disco interno se coloca la celda, un termómetro y otra resistencia para calentar el sustrato de zafiro. El sustrato y en anillo están, además, en contacto térmico a través de un hilo con conductividad térmica K_H elevada, generalmente de cobre [8].

Con este sistema experimental, el método para determinar la capacidad calorífica consta principalmente de 3 pasos. (A) Con el foco térmico se estabiliza una temperatura T_0 mediante el delicado equilibrio del calentador del foco y el baño térmico exterior de Helio. Puesto que el sustrato de zafiro y el anillo están conectados mediante el hilo de cobre, todo el sistema anillo-zafiro-celda llega al equilibrio térmico a esta temperatura. (B) Con el calentador del zafiro se suministra cierta

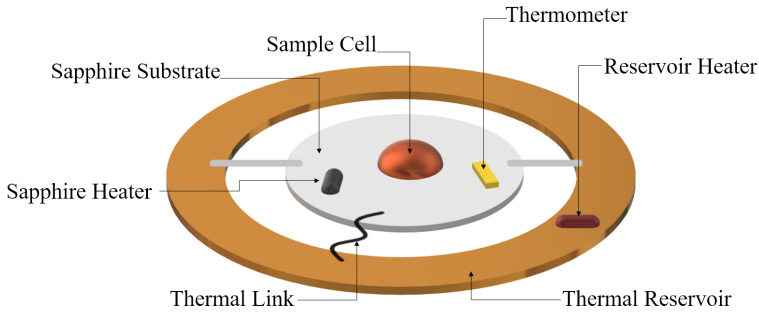


Figura 2.6: Esquema del dispositivo experimental usado en el método de relajación.

cantidad de energía al sustrato mediante una potencia constante $P = V_h I_h$. A través del contacto de cobre se producirán pérdidas de calor hacia el anillo. La ecuación que gobierna la conducción de calor entre el anillo y el sustrato de zafiro viene dada por:

$$P = V_h I_h = C_p(T) \frac{dT}{dt} + \int_{T_0}^{T_1} K_H(T) dT, \quad (2.2)$$

donde $C_p(T)$ es la capacidad calorífica de la muestra y la adenda a presión constante en función de la temperatura.

Suponiendo K_H constante, la ecuación diferencial queda finalmente como

$$P = C_p(T) \frac{dT}{dt} + K_H \Delta T, \quad (2.3)$$

cuya solución es

$$\Delta T(t) = \frac{P}{K_H} \left[1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \right], \quad (2.4)$$

donde $\tau = C_p/K_H$ se conoce como tiempo de relajación térmica. De esta manera, la temperatura del zafiro vendría dada por $T(t) = T_0 + \Delta T(t)$ que correspondería a la descripción matemática de la curva (B) de la figura 2.7. En el régimen estacionario, $t \rightarrow \infty$, este incremento de temperatura se mantiene constante con un valor de $\Delta T_\infty = P/K_H$. En la práctica, el criterio para considerar que el sistema ha llegado al régimen estacionario se hace comparando la pendiente de la recta tangente de la curva (B) con la de la curva (A) donde el sistema estaba estabilizado en T_0 (ver figura 2.7), cuando estas dos pendientes son similares (bajo un criterio de tolerancia dado) se puede pasar al siguiente paso. (C) Finalmente, llegados al

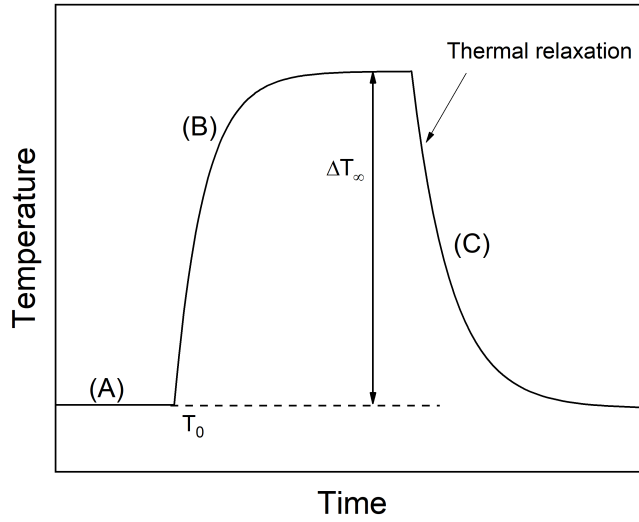


Figura 2.7: Curva temperatura en función del tiempo del proceso de una medición por el método de relajación. Regiones (A), (B) y (C) descritas en el texto.

régimen estacionario, se deja de suministrar potencia a la resistencia eléctrica situada sobre el disco de zafiro y se observa la curva de relajación térmica, cuya expresión proviene de la solución de la ecuación diferencial 2.3 teniendo en cuenta $P = 0$:

$$T(t) = T_0 + \Delta T_\infty \exp\left(\frac{-t}{\tau}\right), \quad (2.5)$$

de nuevo, con el tiempo de relajación térmica $\tau = C_p/K_H$. Conociendo experimentalmente los valores de τ y K_H se calcula la capacidad calorífica como $C_p = K_H\tau$. Del paso (B) obtenemos la conductividad térmica como $K_H = P/\Delta T_\infty$. Tomando logaritmos neperianos en ambos lados de la ecuación 2.5 y representando $\ln(\Delta T(t))$ en función de t , se puede obtener el parámetro τ a partir de la pendiente de la recta.

2.2. Medidas PVT

Las técnicas calorimétricas descritas permiten determinar las temperaturas de transición en función de la presión, es decir, la construcción del diagrama presión-temperatura $P - T$. Los puntos del plano (P^*, T^*) representan los puntos de este mapa donde se da la transición de una fase A hacia otra fase B y debe cumplir la condición termodinámica para el potencial de Gibbs en el que $G_A(P^*, T^*) = G_B(P^*, T^*)$. En resumen, todos estos puntos que cumplen esta condición definen la curva de transición $A \leftrightarrow B$ del equilibrio y, si esta transición es de primer orden, se produce una discontinuidad en la entropía y en el volumen específico v dando lugar a cambios volumétricos de magnitud $\Delta v_{A \rightarrow B} = v_B - v_A$. Para caracterizar completamente una transición de primer orden, hace falta estudiar la variación de las magnitudes termodinámicas que sufren una discontinuidad. Estas magnitudes corresponden a las primeras derivadas del potencial termodinámico de Gibbs (superficie $G - T - P$), respecto a sus dos variables naturales, T y P . Estas derivadas son

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -S \quad \text{y} \quad \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = v. \quad (2.6)$$

La discontinuidad en la entropía viene dada por $\Delta H/T^*$, siendo ΔH la variación de entalpía (o calor latente en la transición) y es fácilmente obtenible a partir de las medidas calorimétricas descritas anteriormente.

Para obtener la variación de volumen en la transición es necesaria la utilización de medidas del volumen (o densidad) a lo largo de la línea de equilibrio de coexistencia entre las dos fases. A tal fin hemos determinado el volumen en función de la presión en condiciones isotérmicas. El sistema experimental utilizado viene representado en el esquema de la figura 2.8, que consta de 3 regiones principales: el entorno de la muestra, circuito de presión, y adquisición de datos.

La región ① corresponde al entorno de la muestra a estudiar. La celda que contiene la sustancia es de geometría cilíndrica con una de las bases móvil accionado por un pistón (pistón de Bridgman) que se encargará de transmitir la presión sobre la muestra que se encuentra en el interior permitiendo la expansión o compresión de ésta. La muestra es introducida a presión en fase líquida a través de la base fija del cilindro que está agujereado con forma de cono. Una vez rellena-

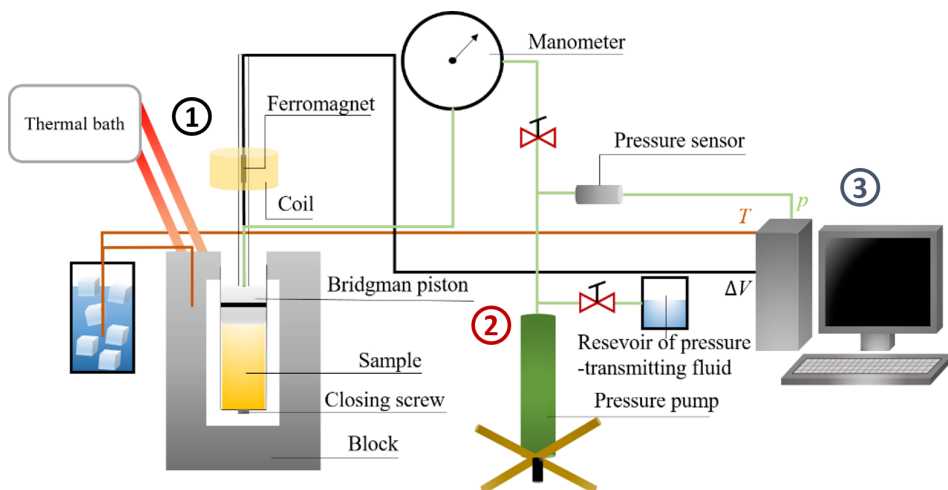


Figura 2.8: Potencia suministrada y temperatura de la celda en función del tiempo. Figura adaptada de [4].

do completamente el interior del cilindro (procurando que no queden burbujas de aire) el agujero se sella con un tornillo. El pistón móvil corresponde a un pistón de Bridgman de forma que la estanqueidad de la muestra se asegura con un anillo de indio y sendos anillos de goma. Al pistón móvil se acopla una varilla que tiene soldado un material ferromagnético que se sitúa en el eje de una bobina. Cualquier desplazamiento del pistón inducirá un desplazamiento vertical de la varilla ferromagnética que inducirá una corriente eléctrica en la bobina. La corriente eléctrica inducida se digitaliza mediante un voltímetro y es leída y almacenada por un ordenador (región ③).

Para controlar y estabilizar la temperatura del sistema, la celda se sumerge en un baño térmico. Las lecturas de temperatura se realizan con un termopar en el bloque de la celda y un termopar en una mezcla de agua y hielo que será la señal de referencia (273 K) para determinar la temperatura de la muestra. Estas señales se envían también al ordenador.

La presión sobre la muestra se cambia mediante un circuito de presión (región ②). Al igual que el ATD de presión, el circuito consta de una bomba manual y capilares conectados que van de la bomba a un manómetro y del manómetro al pistón de la celda. Con la bomba y líquido compresor circulando por los capilares

regularemos la presión en el pistón. Con el manómetro tomaremos una lectura manual de la presión que también es recogida automáticamente con un sensor de presión conectado mediante un circuito auxiliar entre la bomba y el manómetro.

Finalmente, en la región ③ tenemos un ordenador donde se recogen la señal de presión medida por el sensor de presión, la señal eléctrica inducida en la bobina debido al movimiento de la varilla ferromagnética (ligado al movimiento del pistón) y la señal de temperatura de los termopares. Todas ellas son recogidas y procesadas mediante un programa de LabView que toma datos en función del tiempo.

Durante el experimento, cada valor de la corriente inducida, para cada presión, a la isoterma seleccionada, se adquiere después de asegurar el equilibrio termodinámico del sistema.

Los datos se tratan en referencia a una calibración previa, realizando correcciones de histéresis mecánica del pistón así como correcciones debido a la expansión/contracción de los elementos de la celda con la temperatura. Todo el procedimiento se realiza para convertir la señal eléctrica a diferencias de volumen específico y se obtiene como resultado curvas de variación de volumen específico en función de la presión a diferentes temperaturas.

Dependiendo de la temperatura establecida y de las propiedades del material, es posible que durante el aumento/disminución de presión la muestra presente una transición de fase de primer orden, que se manifestará como un cambio abrupto en la señal para la presión de transición P^* y estará asociado al $\Delta v_{A \rightarrow B}$ de la transición. Conociendo la pendiente de la curva de coexistencia del diagrama $P - T$, $(dP/dT)_{coex}$, se puede verificar el cambio de la entalpía de la transición, previamente determinada por técnicas calorimétricas, a partir de la ecuación de Clausius-Clapeyron

$$\left(\frac{dP}{dT}\right)_{coex} = \frac{\Delta S_{A \rightarrow B}}{\Delta V_{A \rightarrow B}} = \frac{1}{T^*} \frac{\Delta H_{A \rightarrow B}}{\Delta V_{A \rightarrow B}}. \quad (2.7)$$

2.3. Espectroscopía Dieléctrica

En la tesis se ha usado la técnica de espectroscopía dieléctrica de banda ancha (BDS) para el estudio de la dinámica de sólidos desordenados formados por moléculas polares. Antes de describir los detalles experimentales es necesario hacer un repaso general de electrostática en medios dieléctricos y respuesta a campos eléctricos variables en el tiempo.

2.3.1. Introducción general teórica

Definimos un material dieléctrico como aquel que presenta una conductividad eléctrica baja debido a la baja densidad de cargas libres en el material y que, por tanto, puede manifestar efectos de polarización eléctrica al aplicarle campos eléctricos externos. La polarización \mathbf{P} en este tipo de materiales se origina por la formación y/o reorientación de dipolos eléctricos acorde con el campo eléctrico aplicado, \mathbf{E} , dando lugar a la aparición de la polarización macroscópica. La relación entre la polarización total y el campo eléctrico viene dada por:

$$\mathbf{P} = \varepsilon_0 \chi \mathbf{E}, \quad (2.8)$$

donde ε_0 es la permitividad dieléctrica del vacío y χ representa, en general, el tensor de susceptibilidad dieléctrica. La polarización total en estos materiales es consecuencia de la superposición de las contribuciones de los momentos dipolares inducidos y la de los dipolos permanentes:

- los **dipolos inducidos**, \mathbf{p}_{ind} , se originan por deformaciones locales en la distribución de carga (globalmente neutra) a lo largo del dieléctrico por la presencia de campos eléctricos aplicados externamente. El cambio en la distribución de carga puede ser de tipo electrónico, atómico o iónico y el efecto macroscópico es una polarización inducida total \mathbf{P}_{ind} .
- los **dipolos permanentes**, $\boldsymbol{\mu}$, se encuentran en las moléculas polares sin la necesidad de campos eléctricos aplicados, donde la propia geometría de los enlaces moleculares provoca una distribución de cargas asimétrica dentro de la molécula, con el centro de las cargas negativas que no coincide con el centro

de las cargas positivas. Podemos pensar en un líquido dieléctrico formado por moléculas polares como una distribución de dipolos permanentes que, por efectos de la temperatura, pueden estar orientados de manera aleatoria y por lo tanto con una polarización total permanente nula. Al aplicar un campo eléctrico sobre el material, estos dipolos se reorientan alineándose preferentemente hacia la dirección del campo y por lo tanto dando lugar a una polarización total en el dieléctrico. Esta contribución se conoce como polarización orientacional \mathbf{P}_o .

La polarización total puede ser expresada como $\mathbf{P} = \mathbf{P}_{ind} + \mathbf{P}_o = (\mathbf{P}_e + \mathbf{P}_a) + \mathbf{P}_o$, donde \mathbf{P}_e y \mathbf{P}_a corresponden a las contribuciones de polarización electrónica y atómica/iónica, respectivamente.

En un medio lineal, el campo de desplazamiento \mathbf{D} se puede escribir como:

$$\mathbf{D} = \varepsilon_0 \mathbf{E} + \mathbf{P} = \varepsilon_0(1 + \chi) \mathbf{E} = \varepsilon_0 \varepsilon_r \mathbf{E}, \quad (2.9)$$

donde $\varepsilon_r = 1 + \chi$ es la permitividad dieléctrica relativa que es un parámetro adimensional por definición al igual que la susceptibilidad dieléctrica.

2.3.2. Electrostática en medios dieléctricos

Consideremos un dieléctrico con N moléculas contenidas en un volumen V bajo la acción de un campo eléctrico aplicado \mathbf{E} . La polarización total puede ser escrita en términos de los momentos dipolares microscópicos, tanto permanentes como inducidos, como:

$$\mathbf{P} = \frac{N}{V} \mathbf{p} = \frac{N}{V} (\langle \boldsymbol{\mu} \rangle + \mathbf{p}_{ind}), \quad (2.10)$$

donde $\langle \boldsymbol{\mu} \rangle = \sum_i \boldsymbol{\mu}_i / N$ corresponde al promedio de los momentos dipolares permanentes.

Centrándonos primero en la contribución inducida, ésta se debe a la distorsión de la distribución de carga causada por el campo eléctrico local en el dieléctrico [9] $\mathbf{E}_{loc} = \mathbf{E} + \mathbf{P}/3\varepsilon_0$, que induce momentos dipolares $\mathbf{p}_{ind} = \alpha_i \mathbf{E}_{loc}$, donde α_i representa la polarizabilidad atómica o molecular. Tomando la ecuación 2.8 con $\chi = \varepsilon_r - 1$ y sustituyendo podemos llegar a escribir la conocida ecuación de

Clausius-Mosotti[10]:

$$\frac{\varepsilon_\infty - 1}{\varepsilon_\infty + 2} = \frac{N\alpha_i}{3V\varepsilon_0}, \quad (2.11)$$

válida en ausencia de dipolos permanentes. Por notación, la permitividad relativa ε_r ha sido reemplazada por ε_∞ , cuyo significado será explicado en la siguiente subsección 2.3.3, en la que tendremos en cuenta campos eléctricos dependientes del tiempo.

En la aproximación de dipolos permanentes independientes (sin interacción mútua), teniendo en cuenta la competición energética entre la energía de interacción de los dipolos con el campo eléctrico $W = -\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{E}$ y la energía de excitación térmica $k_B T$, siendo k_B la constante de Boltzmann y T la temperatura absoluta, la ecuación 2.10 puede ser reescrita como

$$\mathbf{P} = \frac{N}{V} \mathbf{P} = \frac{N}{V} (\alpha_0 + \alpha_i) \mathbf{E}_{loc}, \quad (2.12)$$

donde α_0 representa la polarizabilidad orientacional y depende de la temperatura absoluta como $\alpha_0 = \mu^2 / 3k_B T$. Finalmente, la ecuación Clausius-Mosotti adquiere su forma completa

$$\frac{\varepsilon_s - 1}{\varepsilon_s + 2} = \frac{N}{3V\varepsilon_0} (\alpha_0 + \alpha_i). \quad (2.13)$$

Notemos que ahora ε_r , ha sido sustituida por ε_s , conocida como la permitividad dieléctrica estática del medio dieléctrico que incluye tanto la contribución de dipolos inducidos como la de los dipolos permanentes. La contribución puramente orientacional a la permitividad relativa puede ser obtenida como la diferencia $\Delta\varepsilon = \varepsilon_s - \varepsilon_\infty$ conocida como *strength* dieléctrica.

Este desarrollo se ha realizado considerando que los dipolos no interaccionan entre ellos y para tener en cuenta esta interacción hay que aplicar ciertas correcciones. La primera es introducida por Onsager [11] y es una extensión del modelo que incluye efectos de modificación de la intensidad del dipolo permanente de las moléculas por efectos de polarización del entorno de cada una. La siguiente corrección viene por parte de Kirkwood y Fröhlich [12–14] y es aquí donde se tiene en cuenta directamente las interacciones entre los dipolos. Considerando en el desarrollo solamente interacciones a primeros vecinos como una buena aproximación

al problema, la strength dieléctrica puede reescribirse como

$$\Delta\varepsilon = \varepsilon_s - \varepsilon_\infty = \frac{F}{3\varepsilon_0} \frac{N}{V} \frac{g\mu^2}{k_B T}, \text{ con } F = \frac{\varepsilon_s(\varepsilon_\infty + 2)^2}{3(2\varepsilon_s + \varepsilon_\infty)}. \quad (2.14)$$

Podemos notar que aparecen dos factores nuevos, F y g . F se deriva directamente de la extensión de Onsager mencionada mientras que g viene de las interacciones dipolo-dipolo y muestra la tendencia en el alineamiento de los dipolos en el medio. El valor de $g = 1$ indica que no existe correlación en la orientación dipolar, que se traduce en la ausencia de orden orientacional. Los valores mayores o menores de 1 indican que los dipolos tienden a presentar alineamiento paralelo o antiparalelo, respectivamente.

2.3.3. Respuesta dinámica

La dependencia temporal canónica del campo eléctrico a considerar en el estudio de las respuestas dieléctricas es un campo eléctrico oscilante de la forma $E(t) = E_0 \exp(i\omega t)$, siendo $\omega = 2\pi\nu$ la frecuencia angular. Las ecuaciones 2.8 y 2.9 se expresan en el dominio de frecuencias como

$$\mathbf{P}(\omega) = \varepsilon_0 \chi(\omega) \mathbf{E}(\omega) \Rightarrow \mathbf{D}(\omega) = \varepsilon_0 \varepsilon^*(\omega) \mathbf{E}(\omega) \quad (2.15)$$

donde $\varepsilon^*(\omega)$ representa la permitividad dieléctrica compleja $\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon'(\omega) - i\varepsilon''(\omega)$. La parte real $\varepsilon'(\omega)$ está relacionada con la energía almacenada en el dieléctrico por los dipolos oscilantes, que también es llamada simplemente permitividad real o permitividad. La disipación de energía debido a las interacciones dipolares está representada por la parte imaginaria $\varepsilon''(\omega)$, también conocida como pérdidas dieléctricas. La fase de la permitividad dieléctrica compleja indica el retardo de la polarización \mathbf{P} respecto al campo oscilante \mathbf{E} .

La permitividad real recupera el valor estático $\varepsilon'(\omega) = \varepsilon_s$ en el límite de frecuencias bajas del campo aplicado. En este límite, la polarización total tiene tiempo suficiente para alcanzar el valor de equilibrio correspondiente a un campo eléctrico estático. Por otro lado, los movimientos electrónicos e iónicos de las contribuciones de los dipolos inducidos son relativamente más rápidas que los movimientos de reorientación molecular, con tiempos característicos de $\sim 10^{12}$ Hz y $\sim 10^{15}$ Hz, respectivamente. Por debajo de este límite superior, existe una ventana de

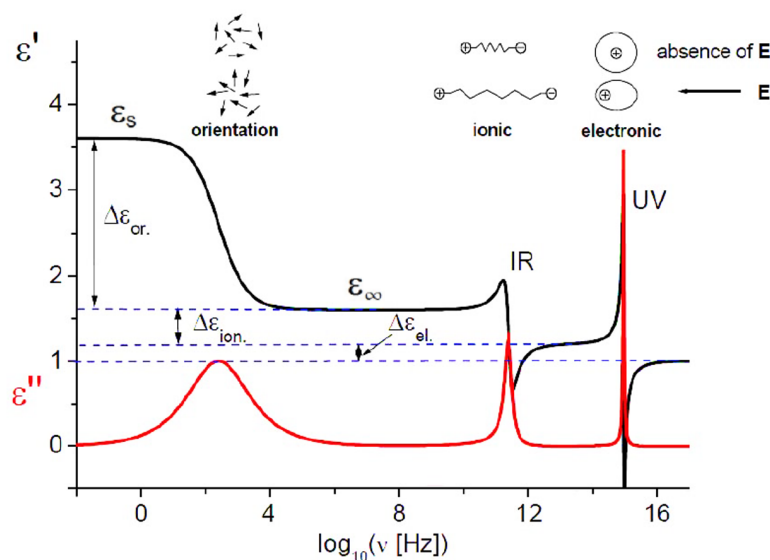


Figura 2.9: Esquema de la permitividad real, ϵ' , e imaginaria, (ϵ''), en función del logaritmo de la frecuencia del campo aplicado. Figura modificada de [15].

frecuencias demasiado altas para los dipolos permanentes que no son capaces de oscilar al ritmo del campo eléctrico. Esto provoca la anulación de los movimientos reorientacionales a alta frecuencia. Sin embargo, estas frecuencias siguen siendo suficientemente lentas desde el punto de vista de los movimientos electrónicos e iónicos, cuyas polarizaciones inducidas adquieren en todo momento el valor de equilibrio ϵ_∞ , conocido también como permitividad relajada. Los procesos de relajación dieléctrica se manifiestan en la región intermedia de estos dos límites.

Las permitividades dieléctricas real e imaginaria se suelen representar como funciones de $\log(\nu)$ en escala logarítmica, como se puede ver en el esquema de la figura 2.9. En esta representación, los procesos de relajación se manifiestan como picos en el espectro de pérdidas dieléctricas que coinciden con los cambios en la permitividad real con *strength* $\Delta\epsilon' = \epsilon_s - \epsilon_\infty$. El tiempo de relajación τ característico de cada proceso es la inversa de la frecuencia angular correspondiente al máximo del pico de relajación. Para entender mejor la relajación dieléctrica, consideremos el dieléctrico bajo la acción de un campo eléctrico que se enciende

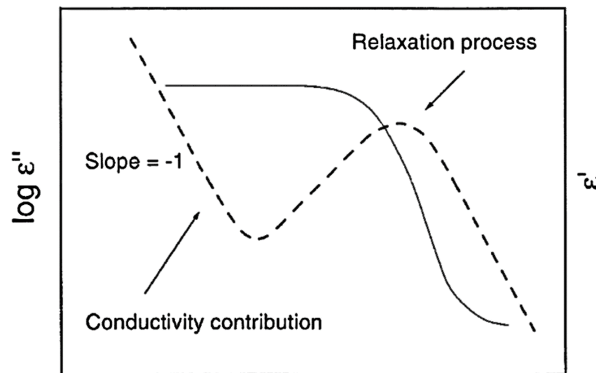


Figura 2.10: Esquema de la permitividad real (ε') y la permitividad imaginaria, (ε'') para un proceso de relajación con proceso de conductividad en bajas frecuencias. Figura extraída de [15].

repentinamente. La respuesta del dieléctrico no se produce de manera instantánea sino que los dipolos permanentes invierten un período de tiempo en llegar al estado de equilibrio [15]. La relajación de los dipolos toma un tiempo promedio característico igual al tiempo de relajación dieléctrica τ y depende de los tipos de moléculas polares del dieléctrico y sus interacciones internas. La polarización medida a un cierto tiempo t para sistemas ideales toma la forma de exponencial simple $\mathbf{P}(t) = \mathbf{P}(0) \exp(-t/\tau)$.

El valor de τ depende también de la temperatura a la que se encuentra el dieléctrico y la forma está relacionada con el grado de cooperatividad de la la dinámica microscópica de las moléculas polares del dieléctrico.

Bajo la acción del campo eléctrico también puede aparecer una contribución de conductividad $\sigma^*(\omega)$ de baja frecuencia (DC), como está representado en la figura 2.10. Esta contribución proviene de efectos de conducción eléctrica o iónica y puede escribirse como un término adicional en la permitividad imaginaria, correspondiente a una pérdida de energía por efecto Joule:

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon'(\omega) - i \left(\varepsilon''(\omega) + \frac{\sigma_0}{(\varepsilon_0 \omega)^s} \right) \quad (2.16)$$

donde σ_0 es la conductividad DC y s es un exponente fenomenológico que indica si la conductividad es de carácter óhmico ($s = 1$) o no-óhmico ($s < 1$).

2.3.4. Procesos de relajación

La relajación es un proceso irreversible en el que un sistema transita hacia un nuevo estado de equilibrio al sentir una perturbación externa. En este caso, esta perturbación es el campo eléctrico externo y el cambio del dieléctrico desde un estado estacionario de polarización hacia otro depende del tiempo. Por su naturaleza intrínseca, este proceso conlleva cierta disipación de energía [16] que, como ya hemos avanzado, se manifiesta en la parte imaginaria de la permitividad como un pico cuando se representa en función de la frecuencia.

Existen diferentes tipos de procesos de relajación y, generalmente, los picos de la parte imaginaria $\varepsilon''(\omega)$ se suelen indexar con el alfabeto griego a medida que van apareciendo en la ventana de frecuencias cuando la temperatura decrece: α , β , γ ,...

En el estudio de la materia condensada, particularmente de sistemas desordenados, mediante técnicas de espectroscopia dieléctrica, el primer pico que aparece en el espectro de pérdidas dieléctricas corresponde a la **relajación α** . Este proceso es el primario y está directamente conectado con la transición vítrea. La naturaleza de esta relajación es de carácter cooperativa y colectiva, e implica correlaciones de largo alcance en la dinámica microscópica. El pico α se desplaza hacia frecuencias bajas cuando la temperatura decrece. Este comportamiento conecta con la divergencia de los tiempos de relajación cuando el sistema transita a la fase vítrea donde el desorden dinámico es prácticamente congelado. El criterio estándar para determinar la temperatura de transición vítrea T_g se toma con el umbral de tiempos característicos de $\tau_\alpha = 100$ s. Cuando los tiempos de relajación superan este umbral, se considera que las reorientaciones son demasiado lentas y no son visibles en tiempos de observación del laboratorio.

Además del proceso α , también se puede encontrar a frecuencias más altas un proceso secundario llamado **relajación β** . Esta relajación puede verse tanto como un pico separado bien definido, como una desviación en forma de “hombro” en la cola derecha del pico α . Cuando aparece en moléculas rígidas en donde hay ausencia de modos intramoleculares este proceso se conoce como relajación β de tipo Johari-Goldstein (JG) [17].

El origen microscópico del pico β -JG está aún en debate. Sin embargo, casi todas las propuestas coinciden en la baja cooperatividad de la dinámica molecular con longitudes de correlación mucho más bajas que las vistas en la relajación α . Algunas explicaciones asignan a este proceso movimientos moleculares de alta movilidad localizadas en regiones conocidas como *islas de movilidad*.

2.3.5. Espectroscopía dieléctrica de banda ancha (BDS)

La técnica de espectroscopía dieléctrica de banda ancha, BDS por sus siglas en inglés, es una de las técnicas experimentales más usadas para el estudio de dieléctricos polares moleculares con desorden dinámico. El estudio de las transiciones dinámicas hacia el estado vítreo desde la fase ergódica metaestabilizada se vuelve posible mediante la caracterización de las relajaciones de tipo α y β usando esta técnica de espectroscopía en un rango de frecuencia amplio (entre 10^{-6} Hz y 10^{15} Hz) típico de las reorientaciones de los dipolos permanentes.

La técnica BDS consiste en la aplicación de un campo eléctrico oscilante (AC) a un material dieléctrico situado entre las placas de un condensador, que suele ser plano-paralelo por simplicidad geométrica. La respuesta del dieléctrico dependerá de su dinámica molecular interna.

En esta tesis, se ha utilizado el analizador *Novocontrol Alpha-analyser* con el fin de caracterizar la dinámica microscópica en un rango de frecuencias entre 10^{-2} y 10^7 Hz. La magnitud que se evalúa, siempre en el dominio de frecuencias, es la impedancia compleja $Z^*(\omega)$ del circuito, que finalmente se relaciona con la permitividad compleja del dieléctrico introducido entre las placas del condensador $\varepsilon^*(\omega)$ de la siguiente manera:

$$\varepsilon^*(\omega) = \frac{1}{i\omega Z^*(\omega)C_0} \quad (2.17)$$

donde C_0 corresponde a la capacidad del condensador sin el dieléctrico (vacío).

2.3.5.1. Preparación de la muestra y sistema experimental

En esta técnica, la preparación de la muestra se centra en la introducción del compuesto a estudiar entre las placas plano-paralelas de un condensador. El tipo

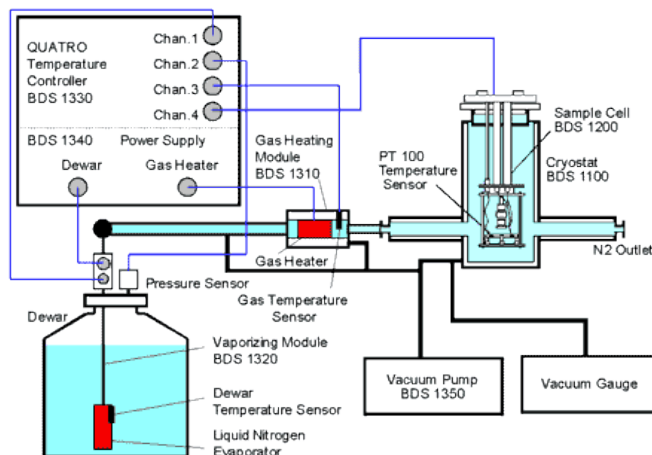


Figura 2.11: Sistema experimental para experimentos BDS en temperatura. Figura extraída de [18].

de condensador usado vendrá determinado por la fase (líquida o sólida) y deberá tener placas de área grande y distancia interplanar pequeña para maximizar la intensidad del campo eléctrico en el interior. Debido a que el condensador debe tener todo el espacio entre las placas lleno del dieléctrico, las muestras sólidas en polvo generalmente van a ser tratadas previamente con una prensa hidráulica que convertirá el polvo en una pastilla compacta y uniforme. Si el punto de fusión de la muestra (sólida) está relativamente cerca a la temperatura ambiente será recomendable fundir primero la muestra y rellenar el condensador plano con la muestra directamente en fase líquida. Una vez rellenado el condensador, las placas se ponen en contacto con los cables que aportaran el voltaje alterno.

Por último, es conveniente comentar que en ningún caso será adecuado rellenar el condensador por debajo de la temperatura ambiente ya que se corre el peligro de que se produzca condensación de agua presente en el aire dentro de las placas del condensador. Esto sumaría una fuerte respuesta dieléctrica indeseada a los espectros que podría dar lugar a contribuciones de conductividad o relajaciones no provenientes del compuesto introducido.

El sistema experimental se muestra esquemáticamente en la figura 2.11. Consta de un criostato acoplado a un sistema de control de temperatura con gas nitrógeno

(Novocontrol Quatro Cryosystem [18]) en el cual se coloca un condensador conectado eléctricamente al analizador Alpha-analyzer. Las medidas se realizan en condiciones isotérmicas con un barrido en frecuencia programado de manera que se obtiene como resultado un conjunto de espectros dieléctricos a diferentes temperaturas. La programación de las medidas y la adquisición de los espectros se realiza mediante el programa *WinDETA* diseñado para analizadores de impedancia.

2.3.5.2. Modelos de relajación dieléctrica

En el dominio de frecuencias, $\varepsilon^*(\omega)$ no puede obtenerse por una transformada de Fourier analítica de $\varepsilon_{KWW}(t)$, conocida como la función Kohlrausch-Williams-Watts (KWW)[19]. Sin embargo, existe una función fenomenológica llamada función de Havriliak-Negami (HN) [20, 21] que modela la permitividad dieléctrica directamente en el espacio de frecuencias con la expresión

$$\varepsilon_{HN}^*(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\Delta\varepsilon}{[1 + (i\omega\tau_{HN})^\alpha]^\beta} \quad (2.18)$$

con α y β como parámetros fenomenológicos con valores comprendidos entre 0 y 1. La conexión con la KWW viene dada por las siguientes dos expresiones:

$$\beta_{KWW} = (\alpha\beta)^{1/1,23} \quad (2.19)$$

$$\ln\left(\frac{\tau_{HN}}{\tau_{KWW}}\right) = 2,6(1 - \beta_{KWW})^{1/2}e^{-3\beta_{KWW}}. \quad (2.20)$$

donde β_{KWW} y τ_{KWW} son parámetros de la función KWW.

Los casos particulares de la función HN se dan cuando los parámetros α y β alcanzan sus valores máximos (ver figura 2.12). Una función HN con $\alpha = 1$ y $\beta = 1$ corresponde al caso específico de relajación de Debye ($\beta_{KWW} = 1$). El tiempo de relajación se denota como τ_D y se determina a partir de la frecuencia del máximo de la parte imaginaria, $\omega_{max}^D = 1/\tau_D$. Otro caso particular es la función Cole-Cole (CC) [22], correspondiente una HN con parámetro $\beta = 1$. Se vincula a una deformación de la relajación de Debye mediante un ensanchamiento simétrico en escala logarítmica de la frecuencia. Al igual que la relajación de Debye, el tiempo característico se determina por la relación $\omega_{max}^{CC} = 1/\tau_{CC}$. Cuando este pico se manifiesta de manera no simétrica, como es en el caso de algunos líquidos

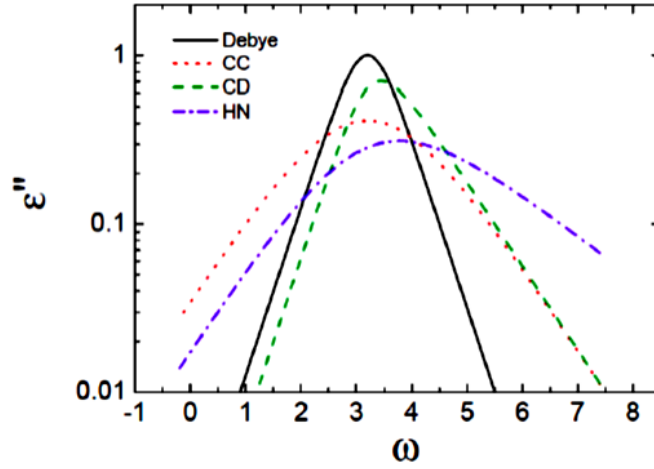


Figura 2.12: Parte imaginaria de la permitividad dieléctrica para funciones de Debye, Cole-Cole (CC), Cole-Davison (CD) y Havriliak-Negami (HN). Figura adaptada de [15].

subenfriados y algunas formaciones de vidrios, la función HN puede simplificarse a la función Cole-Davison (CD) [23] que corresponde a la ecuación 2.18 con $\alpha = 1$. En este caso, la relación entre la frecuencia del máximo de la función con el tiempo de relajación es $\omega_{max}^{CD} = \tan[\pi/(2\beta + 2)]/\tau_{CD}$.

Dado un espectro experimental de pérdidas dieléctricas en función de $\log(\omega)$, la forma de la curva se reproduce mediante un ajuste de una función compuesta de combinaciones de diferentes HN's, una por cada proceso de relajación existente. Si una relajación dada corresponde a una de las versiones simplificadas, el ajuste de mínimos cuadrados se puede realizar fijando los parámetros α y/o β a 1, según corresponda, para reducir el número de parámetros independientes del ajuste global. A partir del ajuste de los espectros experimentales se determinan los tiempos de relajación de cada proceso a cada temperatura. A partir de la representación del $\log(\tau)$ en función de $1000/T$, llamada gráfica de Angell se deduce el grado de fragilidad del vidrio y la temperatura de transición vítrea T_g (temperatura en la que $\tau_\alpha = 100$ s). El vidrio formado será fuerte o frágil si la dependencia con la temperatura en esta representación se ajusta a la ley de Arrhenius o a la función VFT, respectivamente, tal y como se explica en la sección 1.3.

2.4. Dispersión de neutrones

El estudio de la estructura y la dinámica de la materia se puede realizar mediante la dispersión de radiación incidente, ya sean fotones, electrones, iones o neutrones entre otras. La ausencia de carga de los neutrones hace que estos interactúen únicamente con los núcleos atómicos bajo interacción débil y que las correcciones de dispersión debido a efectos de interacción electromagnética no sean necesarias. Además, presentan longitudes de penetración más elevadas que otro tipo de radiaciones y por lo tanto las propiedades de un material macroscópico pueden ser estudiadas en su totalidad de manera no destructiva.

La longitud de onda, λ , asociada a un haz de neutrones viene dada por la dualidad onda-partícula de de Broglie. Se obtiene a partir del momento lineal de los neutrones $p = \hbar k = h/\lambda$, donde es posible alcanzar longitudes de onda del orden de las distancias interatómicas. Además, el rango de energía cinética que pueden alcanzar los haces de neutrones abarca desde los μeV hasta centenares o miles de meV . Estas dos características hacen que la dispersión de neutrones sea muy útil para la caracterización de estructuras y dinámicas de materiales dentro del campo de la materia condensada a partir de experimentos de difracción y espectroscopía, respectivamente. Otra de las características es la fuerte sensibilidad isotópica de los neutrones, es decir, que isótopos del mismo átomo pueden dispersar los neutrones de manera muy distinta. Esto abre la posibilidad de experimentos mediante variación de contraste isotópico por ejemplo, contraste por deuteración. Por añadidura, es posible sondear acoplamientos de momentos magnéticos de la materia con campos magnéticos debido a la sensibilidad de los neutrones a los electrones desaparejados.

Sin embargo, no todo son ventajas en la dispersión de neutrones. Hay que tener en cuenta que como éstos no tienen carga, no se pueden acelerar ni conducir mediante campos eléctricos y magnéticos y la producción de neutrones proviene de fuentes de espalación o reactores de fisión nuclear. Esta característica hace que el flujo de neutrones sea bajo en comparación con otras fuentes de radiación, como fuentes de radiación de rayos X, y que para obtener señales definidas con bajo margen de error sea necesario disponer de muestras grandes para aumentar

el número de centros dispersores y largos tiempos de exposición. Por otro lado, algunos elementos (por ejemplo, Cd, B, Gd) presentan principalmente absorción de neutrones y por lo tanto no pueden ser estudiados por técnicas de dispersión.

El estudio de la materia mediante dispersión de neutrones se puede clasificar, de manera general, en 4 tipos de técnicas: transmisión, dispersión elástica, dispersión cuasi-elástica/inelástica) y *neutron spin echo*. En esta tesis nos hemos centrado en el estudio de las excitaciones vibracionales de sólidos desordenados usando la técnica de dispersión inelástica.

2.4.1. Conceptos básicos

Cuando hablamos de experimentos de dispersión de neutrones estamos considerando un caso particular dentro del marco teórico y experimental de colisiones de proyectiles dirigidos hacia un blanco de dispersión, donde los proyectiles son neutrones en movimiento y los blancos de dispersión núcleos atómicos en reposo. Según la disposición espacial de los átomos dentro de una muestra y como estos se mueven bajo fuerzas de ligadura internas, la dispersión de los neutrones después de la colisión con los núcleos se dará con un patrón concreto que podemos considerarlo como una “huella dactilar” del material. Por lo tanto, caracterizar una muestra desconocida mediante experimentos de dispersión se traduce en interpretar correctamente los patrones de dispersión que se producen por la interacción de un haz incidente con la muestra para extraer información de la estructura del material (experimentos de difracción) como de la dinámica de los elementos que lo constituyen (experimentos de dispersión inelástica). Antes de entrar a describir los experimentos realizados en esta tesis es conveniente hacer un breve repaso general de los conceptos básicos

Bajo una visión clásica, consideremos un haz incidente de neutrones con momento, \mathbf{k}_i y energía cinética E_i bien definidos, cuya trayectoria apunta hacia un blanco de dispersión, tal como se muestra en la figura 2.13. Los neutrones interaccionan principalmente con los núcleos atómicos del material y se dispersan en trayectorias distintas del haz incidente. El haz de neutrones dispersado vendrá caracterizado por un momento final \mathbf{k}_f y una energía cinética final E_f . Durante el

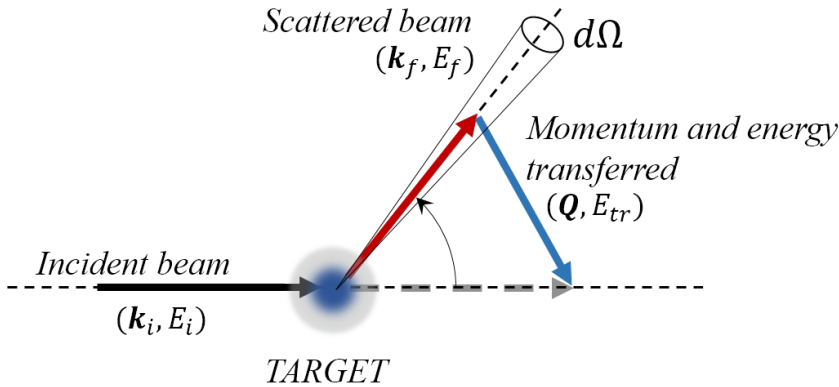


Figura 2.13: Diagrama general de un proceso simple de dispersión de un haz con un blanco dispersivo.

proceso de interacción, los neutrones pueden transferir (o no) cierta cantidad de energía y momento a la muestra. En la descripción mecánico-cuántica del proceso, el haz incidente viene descrito por una función de onda plana con vector de onda bien definido \mathbf{k}_i y la función de onda dispersada vendrá dada por una base de funciones de onda esférica con vector de onda \mathbf{k}_f con una cierta distribución de probabilidad angular no uniforme [24].

Como ya hemos avanzado, durante el proceso el haz de neutrones y la muestra intercambian momento y energía. Suponiendo un evento de dispersión por cada neutrón, las leyes de conservación de estas dos magnitudes pueden ser escritas como:

$$\mathbf{k}_i = \mathbf{k}_f + \mathbf{Q} \quad (2.21)$$

$$\frac{\hbar k_i^2}{2m_n} = \frac{\hbar k_f^2}{2m_n} + E_{tr}, \quad (2.22)$$

donde \hbar es la constante de Planck reducida, m_n es la masa del neutrón y \mathbf{Q} y E_{tr} corresponden al momento y la energía transferidas a la muestra. Si el haz de neutrones no intercambia energía con la muestra ($E_{tr} = 0$) se trata de *dispersión elástica*, por el contrario, hablaremos de *dispersión inelástica* de neutrones cuando el haz de neutrones cede o absorbe energía de la muestra durante la dispersión.

2.4.2. Sección eficaz, sección eficaz diferencial y sección eficaz doble diferencial:

Cuando el haz incide sobre la muestra existe cierta probabilidad de que interactúe con el blanco, de forma que si un neutrón colisiona se tratará de un evento de dispersión, si por el contrario no se dispersa se tratará de un evento de transmisión. Esta probabilidad está directamente relacionada con el concepto de *sección eficaz* σ_s que representa el área efectiva que presenta un núcleo al haz incidente [24]. Cuanto más grande sea la sección eficaz, más probabilidad de interacción entre el haz y el núcleo. La sección eficaz, por lo tanto, se corresponde con el número total de neutrones dispersados por segundo dividido entre el número de neutrones incidentes por unidad de superficie y por unidad de tiempo.

Si quisiéramos extraer información estructural de la muestra, la magnitud más adecuada para medir sería la *sección eficaz diferencial*, $d\sigma_s/d\Omega$, que nos aporta información sobre la distribución angular de los neutrones dispersados. Esta magnitud se obtiene directamente por detectores infinitesimales localizados adecuadamente en un mapa angular (θ, ϕ) cuyas áreas ocupan un ángulo sólido $d\Omega$. La integración de la sección eficaz diferencial sobre todo el ángulo sólido de una esfera que envuelve la muestra, nos da la sección eficaz total:

$$\sigma_s = \int \frac{d\sigma}{d\Omega} d\Omega. \quad (2.23)$$

Análogamente, la información dinámica se obtiene teniendo en cuenta el número de neutrones dispersados con energías comprendidas entre E_f y $E_f + dE_f$. En este caso, la magnitud que se mide en los detectores es la *sección eficaz doble diferencial*, $d^2\sigma_s/d\Omega dE_f$, que integrando en las variables E_f y Ω :

$$\sigma_s = \int \frac{d\sigma}{d\Omega} d\Omega = \int \int \frac{d^2\sigma}{d\Omega dE_f} d\Omega dE_f, \quad (2.24)$$

nos da la sección eficaz diferencial y la sección eficaz total. En la siguiente subsección vamos a comentar la naturaleza coherente/incoherente en la dispersión de neutrones y veremos por qué esto es importante a la hora de escoger el tipo de experimento a realizar.

2.4.3. Dispersión coherente vs dispersión incoherente:

La sección eficaz es, al mismo tiempo, una magnitud relacionada con el parámetro de longitud de dispersión de neutrones b [24, 25]. Los valores de este parámetro para cada elemento no se derivan a partir de primeros principios sino que son valores empíricos medidos y tabulados [26] y su origen viene de considerar el pseudopotencial de Fermi de interacción neutrón-núcleo, donde $V(\mathbf{r}) \propto b\delta(\mathbf{r} - \mathbf{R})$, siendo \mathbf{r} y \mathbf{R} las posiciones del neutrón y del núcleo respectivamente. Por lo tanto, b está conectado directamente con la intensidad con la que un neutrón y un núcleo de una muestra interaccionan.

Cuando consideramos que un haz de neutrones interacciona con una muestra es necesario distinguir si esta interacción es *coherente* o *incoherente*. En la representación ondulatoria de un haz de neutrones, los frentes de onda llegan a un conjunto de núcleos atómicos simultáneamente, y el haz dispersado representa una superposición de ondas esféricas originadas en dichos núcleos. En el caso de sólidos cristalinos, la disposición de estos átomos es espacialmente ordenada y por lo tanto las ondas dispersadas por estos núcleos pueden dar lugar a fenómenos de interferencia constructiva generando lo que conocemos como patrón de difracción. Este patrón de difracción es un claro ejemplo de dispersión coherente.

Por lo tanto, hablamos de *dispersión coherente* si la intensidad del haz dispersado depende de la dirección de dispersión, o dicho de otra manera, de la dirección momento transferido \mathbf{Q} . Si en la dispersión no se da superposición en fase de las ondas dispersadas y da lugar a una dispersión uniforme en todas las direcciones hablamos de *dispersión incoherente*. El grado en que esta dispersión se da de manera coherente o incoherente es fuertemente dependiente de la composición de la muestra y, generalmente, la detección de la señal representa una combinación de señal coherente y señal incoherente. De esta manera, podemos reinterpretar las longitudes de dispersión (y por lo tanto las secciones eficaces) y reescribirlas únicamente en términos de longitudes de dispersión coherente b_{coh} y longitudes de dispersión incoherente, b_{inc}

$$\sigma_{coh} = 4\pi\langle b_{coh} \rangle^2, \text{ y } \sigma_{inc} = 4\pi\langle b_{inc} \rangle^2, \quad (2.25)$$

donde $\langle b_{coh} \rangle = \langle b \rangle$ representa el promedio de la longitud de dispersión y $\langle b_{inc} \rangle^2 =$

$\langle b^2 \rangle - \langle b \rangle^2$, las fluctuaciones respecto el valor medio. La longitud de dispersión puede variar enormemente entre los diferentes isótopos de un elemento, e incluso entre átomos del mismo isótopo debido a las variaciones en la orientación de los momentos magnéticos nucleares respecto a los neutrones incidentes.

La ley de dispersión relaciona la sección eficaz doble diferencial con el *factor de estructura dinámico* $S(\mathbf{Q}, \omega)$, que puede separarse en una contribución coherente y una incoherente

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE_f} = \frac{k_f}{k_i} \frac{N\sigma_s}{4\pi} S(\mathbf{Q}, \omega) = \frac{k_f}{k_i} \frac{N}{4\pi} (\sigma_{coh} S_{coh}(\mathbf{Q}, \omega) + \sigma_{inc} S_{inc}(\mathbf{Q}, \omega)), \quad (2.26)$$

donde $S_{coh}(\mathbf{Q}, \omega)$ y $S_{inc}(\mathbf{Q}, \omega)$ representan el *factor de estructura dinámico coherente* y el *factor de estructura dinámico incoherente*, respectivamente. Estas dos funciones viene representadas matemáticamente de la siguiente manera

$$S_{coh}(\mathbf{Q}, \omega) = \frac{1}{2\pi\hbar N} \sum_{l,m} \int_{-\infty}^{+\infty} \langle e^{-i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{R}_l(0)} e^{i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{R}_m(t)} \rangle e^{-i\omega t} dt, \quad (2.27)$$

$$S_{inc}(\mathbf{Q}, \omega) = \frac{1}{2\pi\hbar N} \sum_l \int_{-\infty}^{+\infty} \langle e^{-i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{R}_l(0)} e^{i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{R}_l(t)} \rangle e^{-i\omega t} dt. \quad (2.28)$$

El desarrollo para llegar estas expresiones finales es matemáticamente tedioso y los detalles pueden encontrarse en [24]. Podemos ver que $S_{coh}(\mathbf{Q}, \omega)$ contiene la interferencia entre los haces de neutrones debida a cada pareja de átomos, uno a tiempo $t = 0$ en posición $\mathbf{R}(0)$ y otro a tiempo t en posición $\mathbf{R}(t)$. Sumado para todo par l, m de átomos en el material obtenemos la contribución total coherente a la señal que corresponde a las reflexiones colectivas dando lugar a patrones de difracción pero también a reflexiones colectivas de los átomos en movimiento, manifestando en la señal coherente la dinámica colectiva de los átomos, por ejemplo, vibraciones colectivas de la red (fonones). Por otro lado, la contribución incoherente, $S_{inc}(\mathbf{Q}, \omega)$, está relacionada con la dispersión del haz debida a un átomo a $t = 0$ en posición $\mathbf{R}(0)$ junto con la dispersión debida al mismo átomo a tiempo t en posición $\mathbf{R}(t)$. Estos haces no pueden generar interferencia constructiva y por lo tanto no formarán patrones de difracción, ya que la superposición de los diferentes haces no depende de la dirección del vector \mathbf{Q} , pero la información que contienen corresponde a la dinámica individual.

Podemos ver que todo el problema reside en la interpretación física del factor de estructura dinámico $S(\mathbf{Q}, \omega)$, que es accesible experimentalmente, aunque trabajar en espacio de momentos \mathbf{Q} y energías transferidas $E_{tr} = \hbar\omega$ es en la mayoría de casos no trivial. Debido a los avances computacionales de las últimas décadas, se vuelve necesario realizar cálculos numéricos de modelos concretos que permitan descripciones compatibles con los resultados experimentales.

En esta tesis, uno de los objetivos es la caracterización de las propiedades dinámicas colectivas que dan lugar a las anomalías de las fases desordenadas de bajas energías en la densidad de estados vibracional y a bajas temperaturas en calor específico. Para ello se ha usado la técnica de espectroscopía inelástica de neutrones en las líneas de los instrumentos *MARI* y *TOSCA* de la *Target Station 1* de *ISIS, Neutron and Muon Source* en Reino Unido. A continuación pasaremos a describir las características principales de estos dos instrumentos, y el tipo de experimentos realizados en cada uno para la obtención e interpretación de los espectros $S(\mathbf{Q}, \omega)$ en diferentes sólidos moleculares.

2.4.4. Espectroscopía Inelástica de Neutrones (INS)

La espectroscopía inelástica de neutrones, INS por sus siglas en inglés, se basa en mediciones de la energía intercambiada entre el haz incidente y la muestra (con o sin cambio de momento) donde la energía intercambiada $E_{tr} = \hbar\omega$, se traduce en excitaciones vibracionales de frecuencia ω [27]. Esta técnica espectroscópica no está sujeta a reglas de selección y todas las excitaciones vibracionales son visibles. Como resultado del experimento se obtiene el espectro vibracional $S(\omega)$ y en él es posible identificar las energías características de dichas excitaciones y la intensidad de las mismas. Este espectro comúnmente se obtiene a partir de la integración del mapa $S(\mathbf{Q}, \omega)$ en la variable $|\mathbf{Q}|$ debido a que las observaciones no están únicamente restringidas al centro de la zona de Brillouin (punto Γ) como en otras técnicas ópticas

$$S(\omega) = \int S(Q, \omega) dQ. \quad (2.29)$$

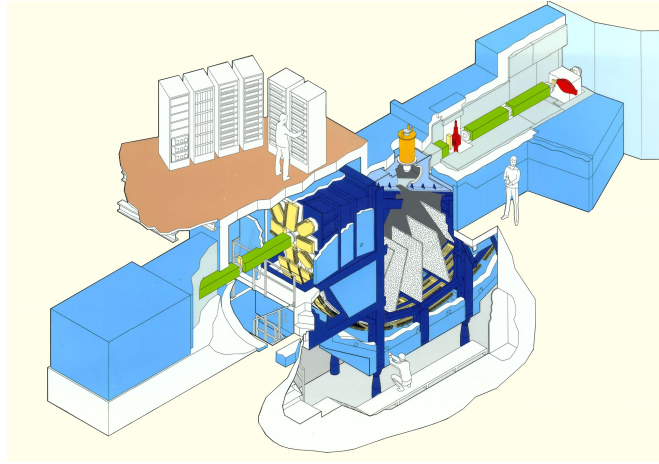


Figura 2.14: Espectrómetro MARI. Figura extraída de [28].

2.4.4.1. Instrumento MARI

MARI [28] es un espectrómetro *chopper* de geometría directa con un banco de detectores continuo que abarca un rango angular amplio entre 3° y 134° (ver figura 2.14). Este instrumento es ideal para la espectroscopía de muestras tanto policristalinas o líquidas. El espectrómetro también abarca un amplio rango de energías con muy buena resolución y es por eso que se usa principalmente para la determinación de la densidad de estados vibracional tanto en fases cristalinas como en sistemas desordenados, así como para medidas de excitaciones del campo cristalino en materiales magnéticos.

MARI usa un *Fermi chopper* que puede rotar con frecuencias comprendidas entre 50 – 600 Hz con el que se selecciona la energía del haz incidente. El tipo de *chopper* a usar se elige en función de la energía incidente escogida y la energía transferida. Se puede escoger entre 4 tipos distintos en función del rango de energías requerido y la resolución deseada $\Delta E/E_i$ para cada experimento. En la tabla 2.1 se muestran las características de los 4 tipos de *Fermi chopper*.

La elección del *chopper* también influye en el flujo de neutrones, Φ_0 , que llega a la muestra (tabla 2.2) y por lo tanto debe haber un compromiso entre resolución, rango de energías y momentos a estudiar, y tiempo de duración del experimento.

Por ejemplo, supongamos que necesitamos medir una muestra con este ins-

Tabla 2.1: Rango de energías del haz incidente compatibles con los distintos tipos de chopper y rango de resolución espectral correspondiente. Valores extraídos de [29].

Fermi Chopper	Energía incidente E_i (meV)	Resolución $\Delta E/E_i$
G-Chopper	7 – 200	2 – 5 %
S-Chopper	7 – 1000	3 – 8 %
A-Chopper	100 – 1000	1,5 – 3 %
R-Chopper	200 – 1000	2 – 7 %

Tabla 2.2: Valores del flujo sobre la muestra, Φ_0 , a diferentes energías del haz incidente para los 4 tipos de chopper. La comparación entre las distintas energías se hace considerando la misma resolución. Los valores del flujo en la tabla se presentan en unidades de $\times 10^4 \text{ n} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$. Valores extraídos de [29].

$\Phi_0(E_i)$	7meV	25meV	100meV	500meV
Fermi Chopper				
G-Chopper - 4 % $\Delta E/E_i$	0,5	1,4	0,9	n/a
S-Chopper - 5 % $\Delta E/E_i$	0,5	1,5	0,9	1,3
A-Chopper - 2,5 % $\Delta E/E_i$	n/a	n/a	0,3	0,4
R-Chopper - 4 % $\Delta E/E_i$	n/a	0.8	0.5	0.7

trumento y queremos obtener el espectro vibracional hasta $E_{tr} = 100 \text{ meV}$. La energía incidente deberá ser por lo menos de $E_i = 100 \text{ meV}$. A esta energía incidente, el S-chopper tiene un flujo sobre la muestra de $\Phi_0 = 0,9 \times 10^4 \text{ n} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ para obtener el espectro con una resolución del 5 %, mientras que con A-chopper podríamos obtener mejores espectros con un 2,5 % de resolución pero invirtiendo el triple de tiempo en la adquisición de datos ya que a la muestra llegaría una tercera parte del flujo.

Las leyes de conservación de las ecuaciones 2.22 y 2.23 se pueden combinar para dar lugar a la siguiente expresión

$$E_i + E_f - 2\sqrt{E_i E_f} \cos(\theta) = \frac{\hbar^2 Q^2}{2m} \quad (2.30)$$

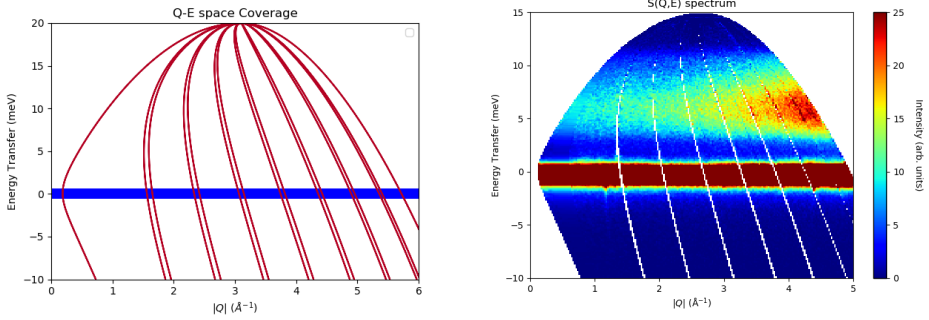


Figura 2.15: Cobertura en el espacio (Q, ω) del instrumento MARI. Cobertura calculada a partir de la ecuación 2.31 (izquierda). Las líneas rojas representan posiciones angulares correspondientes a los límites de los detectores y a las juntas de los detectores continuos. La línea sólida azul representa la posición de las cuentas elásticas. Mapa experimental de $S(Q, \omega)$ obtenida para el compuesto 1-fluoro-adamantano en MARI (derecha).

donde θ corresponde al ángulo polar de dispersión. En espectrómetros de geometría directa E_f se obtiene por técnicas *time-of-flight*, TOF, y puede ser eliminada de la ecuación 2.30 teniendo en cuenta que $E_f = E_i - \hbar\omega$

$$2E_i - \hbar\omega - 2\sqrt{E_i(E_i - \hbar\omega)} \cos(\theta) = \frac{\hbar^2 Q^2}{2m}. \quad (2.31)$$

En la figura 2.15 (izquierda) se muestra la cobertura de señal de MARI en el espacio (Q, ω) calculadas a partir de la ecuación 2.31 considerando $E_i = 20$ meV. La línea exterior simple corresponde a los límites de los detectores en su rango angular más amplio (3° y 134°) mientras que las líneas dobles corresponden a los ángulos de las juntas de detectores donde no se recoge señal. La línea azul horizontal señala la posición de la señal de dispersión elástica ($E_{tr} = 0$). La zona superior $E_{tr} > 0$ se corresponde con las dispersiones inelásticas en el que el haz de neutrones cede energía a la muestra, mientras que la zona inferior $E_{tr} < 0$ corresponden al número de neutrones detectados en el que el haz de neutrones absorbe energía de la muestra. En la figura 2.15 (derecha), se presenta como comparación un ejemplo real de un espectro $S(Q, \omega)$ experimental obtenido para el compuesto 1-fluoro-adamantano usando el espectrómetro MARI.

La celda usada en los experimentos de MARI es una celda estándar de aluminio

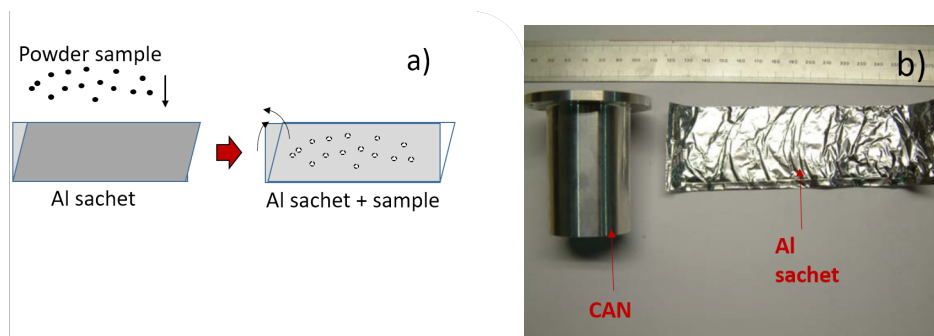


Figura 2.16: Celda de aluminio para el espectrómetro MARI diseñado para muestras en polvo. a) Esquema de preparación del saco de la muestra. b) Fotografía real de la celda cilíndrica junto con el saco de aluminio con muestra en polvo introducida.

de geometría cilíndrica hueca (figura 2.16 b)). La muestra se introduce en un saco de aluminio fino de forma rectangular (esquema de la figura 2.16 a)) y se sella con pliegues en los bordes. A continuación, se homogeneiza la muestra mediante agitaciones mecánicas pulsantes que permiten repartirla uniformemente en toda la superficie del saco de aluminio. Posteriormente se introduce con geometría anular en el interior del cilindro hueco procurando que quede en una posición aproximadamente centrada al haz incidente. Seguidamente, se cierra el cilindro con una tapa de Nitruro de Boro (BN), opcionalmente con un sellado de Indio en la junta. La cantidad de muestra se determina previamente teniendo en cuenta un 10 – 15 % de dispersión que se obtiene a partir de la sección eficaz total, la densidad del material y la geometría de la celda. Este porcentaje es el óptimo para evitar colisiones múltiples de los neutrones y asegurar que la señal del haz dispersado corresponda mayoritariamente a colisiones simples.

La celda se acopla a una vara metálica de 0,91 m que incorpora conexiones para añadir dos sensores de temperaturas y dos resistencias calefactoras que servirán para monitorizar y fijar la temperatura de la muestra. La vara con la celda se introduce dentro de un refrigerador CCR (*Closed Cycle Refrigerator*) y bajo un sistema de purga con gas Helio se realiza el vacío en el interior para extraer el aire y evitar la condensación sobre la celda. Finalmente, una vez extraído el aire, se

rellena la cámara interior con gas Helio que servirá como intercambiador de calor con la muestra.

Con el CCR accedemos a un rango de temperaturas entre 4 K y 600 K a una presión del orden de la presión atmosférica. Para estudiar muestras a alta presión, es necesario usar otro tipo de celdas con la que modificar la presión internamente sin cambiar drásticamente todo el *setup* experimental exterior. Una de las opciones más comunes es el uso de una *clamp cell*, donde la presión puede ser aplicada directamente en el exterior antes de introducirlo en el CCR, hasta un límite de 25 kbar. El proceso de rellenado de la celda y aumento de la presión lo realiza el equipo de técnicos de alta presión (*Pressure and Furnance Team of ISIS facility* [30]).

Las correcciones y el análisis de los datos obtenidos se realiza usando el software *MANTID* [31]. Es importante destacar la importancia de medidas de la celda vacía para realizar todas las correcciones necesarias durante el procesamiento de los datos y eliminar contribuciones espurias del espectro experimental de $S(Q, \omega)$ de una sustancia.

2.4.4.2. Instrumento TOSCA

TOSCA es un espectrómetro de geometría indirecta ideal para el estudio de modos vibracionales moleculares en el estado sólido [32]. El instrumento abarca un rango energético que va de $-2,5$ meV (-20 cm $^{-1}$) hasta 1000 meV (8000 cm $^{-1}$) aunque los mejores resultados se observan por debajo de 250 meV (2000 cm $^{-1}$). El haz incidente blanco (policromático) que llega al espectrómetro es dispersado por la muestra y llega a cinco bancos de detectores delanteros localizados a un ángulo de dispersión de 45° . También se usan detectores para recoger los neutrones retrodispersados con ángulo de dispersión de 135° (figura 2.17 (izquierda)). La energía final se fija mediante el uso de un analizador de grafito pirolítico (PG) orientado (002) combinado con un filtro de Berilio (figura 2.17 (derecha)). El cristal PG002 refleja únicamente el haz dispersado si estos producen dispersión de Bragg mientras que se muestra transparente al resto de neutrones que serán absorbidos por la cobertura del instrumento. Los neutrones Bragg-disfractados y filtrados por

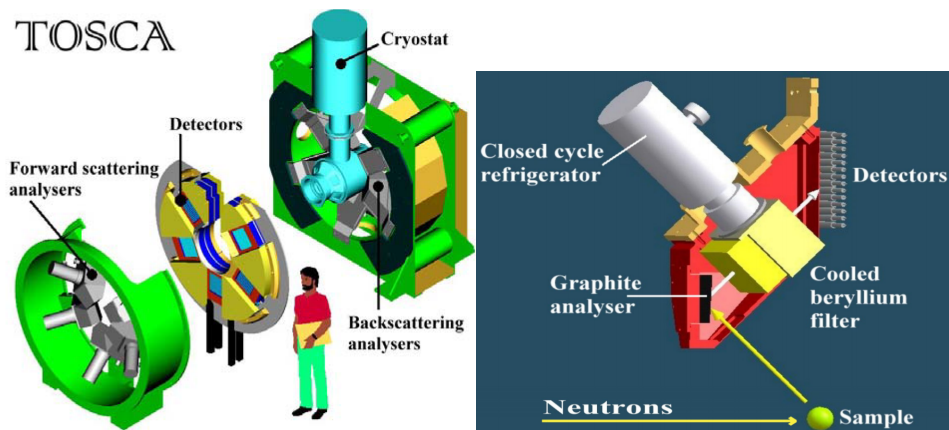


Figura 2.17: Esquema del instrumento TOSCA. (Izquierda) Disposición de detectores delanteros y traseros respecto al haz incidente. (Derecha) Esquema de la trayectoria haz retrodispersado. Figuras extraídas de [33, 34].

el filtro de Berilio llegan finalmente a los detectores de tubos de ^3He con una única energía final, E_f . Este diseño característico de TOSCA hace que exista un único valor del vector de onda transferido Q dado un valor de energía transferida E_{tr} con una relación de $E_{tr} \approx 16Q^2$ [33, 34].

La celda estándar para TOSCA es de geometría plana hecha de aluminio (ver figura 2.18). La muestra se introduce de manera homogénea en un saco de aluminio fino y se introduce dentro de las armaduras de la celda con forma plana. La figura 2.18 b) es un ejemplo de una celda con la muestra introducida. Se puede ver que se han acoplado en los bordes de la celda sensores de temperatura y resistencias para calentar la muestra. De manera similar a MARI, la celda se acopla a una vara metálica conectando adecuadamente los sensores y resistencias calefactoras. La vara se introduce en el interior del CCR a temperatura ambiente de manera que la superficie plana de la celda quede frontal al haz incidente. El rango de temperaturas en la que trabaja TOSCA con el refrigerador CCR, es de $[10 - 550]$ K. Con anterioridad a someter la muestra al flujo incidente de neutrones, hay que purgar el aire del interior del CCR para evitar la condensación en la celda con un método similar al descrito en el instrumento MARI.

Al igual que toda técnica de espectroscopía INS, la señal obtenida en TOSCA se

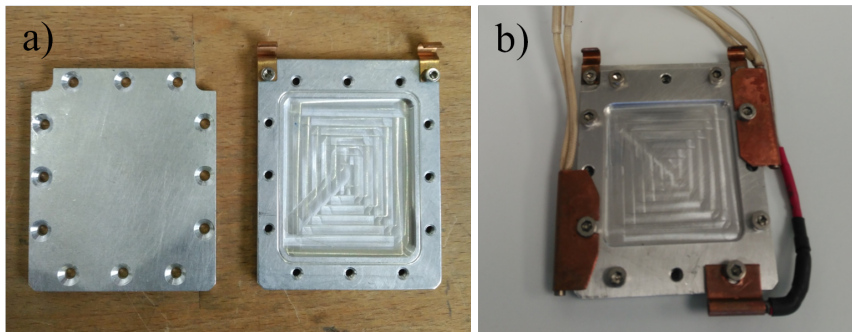


Figura 2.18: Celda de aluminio de geometría plana estándar para experimentos de INS en el instrumento TOSCA. a) Celda abierta sin muestra. b) Celda preparada con sensores y resistencias calefactoras acopladas.

traduce en un espectro vibracional $S(\omega)$ con resolución energética de $\sim 1,25\% E_{tr}$. Los picos en el espectro representan excitaciones vibracionales tanto producidas por la red (modos traslacionales y libracionales) como modos intramoleculares. El procesamiento de los datos, correcciones de señal y análisis del espectro se realiza con el software MANTID [31].

2.5. Métodos computacionales

2.5.1. *ab initio* Density Functional Theory

La teoría del funcional de la densidad, DFT, nace como respuesta necesaria a problemas de interacción de N -cuerpos en el que se vuelve prácticamente imposible la resolución de la ecuación de Schrödinger no relativista. Originalmente, el sistema cuántico viene dado por una función de onda global que incluye toda la información de los núcleos y electrones de los átomos del sistema. Bajo la aproximación de Born-Oppenheimer [35], se considera que los electrones se distribuyen alrededor de núcleos atómicos fijos y la ecuación de Schrödinger se puede simplificar de manera que tenga en cuenta únicamente la función de onda de los N electrones y, por lo tanto, $3N$ -dimensional. Sin embargo, las bases teóricas de DFT ponen en el centro el concepto de densidad de probabilidad electrónica, $\rho(\mathbf{r})$, que depende únicamente de las tres coordenadas espaciales y cuya integral en el

espacio coincide con el número de electrones del sistema [36, 37]. Esto hace al problema más asequible tanto desde el punto de vista analítico como computacional, ya que permite la resolución del estado fundamental electrónico directamente a partir de $\rho(\mathbf{r})$ mediante métodos variacionales o perturbativos.

Dentro del formalismo DFT, la minimización variacional del funcional energía total

$$E[\rho(\mathbf{r})] = F[\rho(\mathbf{r})] + \int \rho(\mathbf{r})V(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad (2.32)$$

da como resultado el estado fundamental electrónico real del sistema. En la ecuación 2.32, $V(\mathbf{r})$ representa un potencial externo que incluye la interacción de los electrones con los núcleos atómicos, mientras que el funcional $F[\rho(\mathbf{r})]$ abarca contribuciones de la energía cinética de los electrones, energía de interacción clásica Coulombiana de los electrones o *energía de Hartree* y un término energético llamado energía de intercambio y correlación, E_{XC} . En términos de funcionales de la densidad $\rho(\mathbf{r})$ se expresa como

$$F[\rho(\mathbf{r})] = T[\rho(\mathbf{r})] + \frac{e^2}{2} \int \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + E_{XC}[\rho(\mathbf{r})]. \quad (2.33)$$

El funcional energía intercambio-correlación E_{XC} es desconocido y no se sabe calcular, por lo que se debe abordar esta contribución a partir de diversas aproximaciones. La aproximación más básica es conocida como *Local Density Approximation*, LDA, donde se asume la idea de un gas de electrones uniforme en todo el sistema [36]. En esta aproximación el funcional $E_{XC}[\rho]$ se puede escribir como

$$E_{XC}^{LDA}[\rho(\mathbf{r})] = \int \rho(\mathbf{r})\epsilon_{XC}(\rho(\mathbf{r}))d\mathbf{r} \quad (2.34)$$

siendo ϵ_{XC} la energía XC por partícula en un gas de electrones de densidad uniforme ρ . La precisión de LDA ha demostrado ser moderada para muchos cálculos computacionales de diversos sistemas sobretodo aquéllos donde las interacciones electrón-electrón parecen ser más importantes. Aún así es capaz de obtener en sistemas simples longitudes de enlace con una precisión de hasta el 2 %.

El paso siguiente a LDA es considerar que el funcional XC también puede depender de los gradientes de la densidad $\nabla\rho(\mathbf{r})$ para tener en cuenta una densidad de electrones no homogénea. Esta aproximación se conoce como *Generalized*

Gradient Approximation (GGA) [38] y se escribe generalmente como

$$E_{XC}^{GGA}[\rho(\mathbf{r})] = \int f(\rho(\mathbf{r}), \nabla\rho(\mathbf{r})) d\mathbf{r}. \quad (2.35)$$

Los funcionales de tipo GGA ofrecen mejores resultados de la configuración electrónica que los de tipo LDA y corrigen varios errores asociados a la subestimaciones de varias magnitudes calculadas como el volumen de la celda unidad o longitudes de enlace. Existen muchas variantes de funcionales GGA cada uno abordando el problema de manera distinta. Entre todos ellos los más estudiados son PW91 [39], PBE [38], RPBE [40] y algunos funcionales GGA más nuevos como WC [41] y PBEsol [42]. Cada funcional nuevo pretende ser o bien una actualización o mejora del funcional anterior (como toda la gamma de PBE) diseñado para mejorar resultados en situaciones específicas o bien un funcional totalmente novedoso que aspira a desbancar el estándar establecido por la comunidad [43]. En todo caso, la elección de funcionales cada vez más específicos conlleva un coste computacional importante que debe ser considerado a la hora de ejecutar cálculos con un gran número de átomos en la celda unidad. A parte de los funcionales LDA y GGA existen otros como los funcionales híbridos, que combinan características de ambas, funcionales no-locales y funcionales meta-GGA donde se incluye también la cinética de la densidad energética. Para más detalles sobre estos funcionales recomendamos las referencias [44, 45].

El desarrollo DFT permite finalmente escribir un sistema de ecuaciones de Schrödinger de 1-electrón conocidas como ecuaciones de Kohn-Sham:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial \mathbf{r}^2} + V_{SCF}(\mathbf{r}) \right) \psi_n(\mathbf{r}) = \epsilon_n \psi_n(\mathbf{r}) \quad (2.36)$$

donde las funciones $\psi_n(\mathbf{r})$ representan las funciones de onda de electrones individuales bajo el efecto de un potencial efectivo auto-consistente $V_{SCF}(\mathbf{r})$ que incluye la interacción de los electrones con el potencial nuclear, el potencial de *Hartree* y el potencial en intercambio-correlación, XC , aproximado con los funcionales E_{XC} descritos arriba

$$V_{SCF}(\mathbf{r}) = V(\mathbf{r}) + V_H(\mathbf{r}) + V_{XC}(\mathbf{r}). \quad (2.37)$$

La densidad $\rho(\mathbf{r})$ se obtiene finalmente de las funciones ψ_n mediante la relación constitutiva $\rho(\mathbf{r}) = \sum_{n=1}^N |\psi_n(\mathbf{r})|^2$. Todos los detalles de los desarrollo pueden en-

contrase en los artículos [36, 37, 46]. Empezar el estudio de la propiedades de la materia desde el nivel de las funciones de onda se conoce como ciencia a partir de primeros principios o *ab initio* que combinado con DFT, adquiere la terminología final *ab initio* DFT, aunque, como hemos visto, el potencial auto-consistente *SCF* depende de un término desconocido y que es aproximado bajo ciertas consideraciones cuando se aborda de manera computacional.

2.5.2. Dinámica de red

Los cálculos *ab initio* DFT de sistemas cristalinos dan como resultados propiedades de una red estática a $T = 0$ K. Este hecho representa un problema para describir correctamente algunos fenómenos de transporte como fenómenos de conducción eléctrica, conducción térmica, transmisión de sonido o superconductividad así como algunas propiedades de equilibrio como capacidad calorífica o dilatación térmica. Se hace necesario incluir la dinámica de la red cristalina para describir las propiedades vibracionales de la red y así poder añadir contribuciones no dominadas por electrones a las propiedades de equilibrio y de transporte. La dinámica de red (clásica) está fuertemente arraigada en la física actual y los detalles del desarrollo se pueden encontrar fácilmente en [46–48]. Aún así, vamos a introducir las nociones teóricas básicas a modo de contextualización de los cálculos realizados en la tesis y la conexión con los métodos *ab initio* DFT.

Consideremos un cristal (tridimensional) que se encuentra mecánicamente en equilibrio con N átomos por celda unidad todo ellos en sus posiciones de equilibrio $R_{k,\alpha}$, donde el índice k denota el átomo k -ésimo de la celda unidad y el índice α recorre las 3 coordenadas espaciales x, y, z . En una red dinámica con todos los átomos en movimientos cercanos a las posiciones de equilibrio, en un instante dado, las posiciones de cada átomo desplazado vienen dadas por $r_{k,\alpha} = R_{k,\alpha} + u_{k,\alpha}$, siendo $u_{k,\alpha}$ los vectores de desplazamientos respecto el equilibrio. Suponiendo $u_{k,\alpha}$ suficientemente pequeños, la energía total del sistema puede escribirse como una expansión en Taylor alrededor de las coordenadas de equilibrio estructural

$$E = E_0 + \sum_{k,\alpha} \frac{\partial E}{\partial u_{k,\alpha}} u_{k,\alpha} + \frac{1}{2} \sum_{k,\alpha,k',\alpha'} u_{k,\alpha} \Phi_{\alpha,\alpha'}^{k,k'} u_{k',\alpha'} + \dots \quad (2.38)$$

donde $\Phi_{\alpha,\alpha'}^{k,k'}$ es la matriz de constantes de fuerza

$$\Phi_{\alpha,\alpha'}^{k,k'} = \frac{\partial^2 E}{\partial u_{k,\alpha} \partial u_{k',\alpha'}}. \quad (2.39)$$

El término de orden 1 de la ecuación 2.38 es cero en el equilibrio ya que las fuerzas $F_{k,\alpha} = -\frac{\partial E}{\partial u_{k,\alpha}} = 0$. En la aproximación armónica la expansión en serie se trunca con el término de orden 2 y todos los términos de orden superior se consideran correcciones por efectos anarmónicos, que se consideran despreciables. Dado que el sistema es periódico, se aplican las condiciones periódicas de contorno de *Born von Karman* sobre la celda unidad lo que conlleva a ensayar una solución para los desplazamientos atómicos de la forma de ondas planas

$$u_{k,\alpha} = e_{m,k,\alpha,\mathbf{q}} \exp(i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}_k - \omega_m(\mathbf{q})t). \quad (2.40)$$

que representa el modo de vibración m -ésimo con dirección de propagación \mathbf{q} y vector de polarización $\mathbf{e}_{m,k,\mathbf{q}}$. La dependencia en \mathbf{q} de la frecuencia de vibración se conoce como relación de dispersión $\omega_m(\mathbf{q})$. Se trata pues, de un problema de autovalores

$$D_{\alpha,\alpha'}^{k,k'}(\mathbf{q}) e_{m,k,\alpha,\mathbf{q}} = \omega_m(\mathbf{q}) e_{m,k,\alpha,\mathbf{q}} \quad (2.41)$$

donde $D_{\alpha,\alpha'}^{k,k'}(\mathbf{q})$ es la matriz dinámica que corresponde a la transformada de Fourier de la matriz de fuerzas del espacio real

$$D_{\alpha,\alpha'}^{k,k'}(\mathbf{q}) = \frac{1}{\sqrt{M_k M_{k'}}} \sum_a \Phi_{\alpha,\alpha'}^{k,k'} e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_a}. \quad (2.42)$$

El conjunto de autovalores y autovectores viene dado por el número de modos existentes en el cristal. 3 de ellos son acústicos y aparecen en todos los sistemas tridimensionales, el resto de modos, $3N - 3$, son modos ópticos donde N es el número de átomos en la celda unidad. Las relaciones de dispersión se representan en función de la dirección del fonón en el espacio recíproco dentro de la primera zona de Brillouin (ZB) desde el centro de la ZB ($\mathbf{q} = (0, 0, 0)$ o punto Γ) hasta los distintos puntos de alta simetría del cristal.

El método que se usa para el cómputo de la dinámica de red combinado con las minimizaciones de la estructura electrónica mediante métodos *ab initio* DFT es DFPT (*Density Functional Perturbation Theory*). Para obtener las curvas de

dispersión de fonones con buena calidad habría que hacer el cálculo perturbativo para centenares o miles de puntos q dentro de la discretización escogida del espacio recíproco de la red. Esto tendría un coste computacional enorme. Sin embargo, existe una manera para obtener el mismo resultado invirtiendo mucho menos tiempo de cálculo computacional. Este método usa interpolaciones de Fourier para generar matrices dinámicas para una red recíproca discreta fina desde un grupo reducido de puntos calculados por el método DFPT. Más detalles del método se pueden encontrar en [46].

Bibliografía

- [1] G. Höhne, W. F. Hemminger, and H. J. Flammersheim, *Differential Scanning Calorimetry*. Springer Berlin Heidelberg, 2013.
- [2] “TA instruments, Q Series TM Thermal Analyzers.” Disponible online en <http://www.tainstruments.com/pdf/oldDSC.pdf>, 2006.
- [3] J. M. A. Martín, *Introducción a la ciencia de materiales: Técnicas de preparación y caracterización*. Textos Universitarios, Consejo Superior de Investigaciones Científicas, 1993.
- [4] A. A. Luque, *Barocaloric effects at first-order phase transitions*. PhD Thesis, Universitat Politècnica de Catalunya, 2021.
- [5] A. Würflinger and G. M. Schneider, “Differential Thermal Analysis under High Pressures II: Investigation of the Rotational Transition of Several n-Alkanes,” *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie*, vol. 77, no. 2, pp. 121–128, 1973.
- [6] E. Gmelin, “Modern low-temperature calorimetry,” *Thermochimica Acta*, vol. 29, no. 1, pp. 1–39, 1979.
- [7] W. Nernst, “Sitzungsbericht der K,” *Preuss. Akad. Wiss*, vol. 12, p. 261, 1910.
- [8] R. Bachmann, F. J. DiSalvo, T. H. Geballe, R. L. Greene, R. E. Howard, C. N. King, H. C. Kirsch, K. N. Lee, R. E. Schwall, H. Thomas, and R. B. Zubeck, “Heat capacity measurements on small samples at low temperatures,” *Review of Scientific Instruments*, vol. 43, no. 2, pp. 205–214, 1972.
- [9] H. A. Lorentz, “Verh kon acad van wetenschappen,” *Amsterdam.(1880) Ann Phys*, vol. 9, p. 641, 1879.
- [10] C. Böttcher, *Theory of Electric Polarization: Dielectrics in Static Fields*, vol. I. Amsterdam: Elsevier Science Ltd, 1973.
- [11] L. Onsager, “Electric moments of molecules in liquids,” *Journal of the American Chemical Society*, vol. 58, no. 8, pp. 1486–1493, 1936.

- [12] J. G. Kirkwood, "The dielectric polarization of polar liquids," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 7, no. 10, pp. 911–919, 1939.
- [13] J. G. Kirkwood, "The influence of hindered molecular rotation on the dielectric polarisation of polar liquids," *Transactions of the Faraday Society*, vol. 42, pp. A007–A012, 1946.
- [14] H. Fröhlich, *Theory of Dielectrics: Dielectric Constant and Dielectric Loss*. Monographs on the physics and chemistry of materials, Oxford University, 1958.
- [15] F. Kremer and A. Schönhals, *Broadband Dielectric Spectroscopy*. Berlin: Springer, 2002.
- [16] K. L. Ngai, *Relaxation and Diffusion in Complex Systems*. Springer Science & Business Media, 2011.
- [17] G. P. Johari and M. Goldstein, "Viscous liquids and the glass transition. ii. secondary relaxations in glasses of rigid molecules," *The Journal of chemical physics*, vol. 53, no. 6, pp. 2372–2388, 1970.
- [18] "Novocontrol technologies." Disponible online en https://www.novocontrol.de/php/temp_contr_quatro.php, 2020.
- [19] G. Williams and D. C. Watts, "Non-symmetrical dielectric relaxation behaviour arising from a simple empirical decay function," *Trans. Faraday Soc.*, vol. 66, pp. 80–85, 1970.
- [20] S. Havriliak and S. Negami, "A complex plane analysis of α -dispersions in some polymer systems," *Journal of Polymer Science Part C: Polymer Symposia*, vol. 14, no. 1, pp. 99–117, 1966.
- [21] S. Havriliak and S. Negami, "A complex plane representation of dielectric and mechanical relaxation processes in some polymers," *Polymer*, vol. 8, pp. 161–210, 1967.

- [22] K. S. Cole and R. H. Cole, "Dispersion and absorption in dielectrics i. alternating current characteristics," *The Journal of chemical physics*, vol. 9, no. 4, pp. 341–351, 1941.
- [23] D. Davidson and R. H. Cole, "Dielectric relaxation in glycerine," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 18, no. 10, pp. 1417–1417, 1950.
- [24] G. L. Squires, *Introduction to the Theory of Thermal Neutron Scattering*. Dover books on physics, Dover Publications, 1996.
- [25] P. C. H. Mitchell, *Vibrational spectroscopy with neutrons: with applications in chemistry, biology, materials science and catalysis*, vol. 3. World Scientific, 2005.
- [26] V. F. Sears, "Neutron scattering lengths and cross sections," *Neutron News*, vol. 3, no. 3, pp. 26–37, 1992. Datos disponibles online en <https://www.ncnr.nist.gov/resources/n-lengths/>.
- [27] B. S. Hudson, "Vibrational spectroscopy using inelastic neutron scattering: Overview and outlook," *Vibrational spectroscopy*, vol. 42, no. 1, pp. 25–32, 2006.
- [28] "STFC, ISIS Muon and Neutron Source: MARI neutron spectrometer." Disponible online en <https://www.isis.stfc.ac.uk/Pages/mari.aspx>.
- [29] "STFC, ISIS Muon and Neutron Source: MARI Technical Specifications." Disponible online en <https://www.isis.stfc.ac.uk/Pages/MARI-technical-specification.aspx>.
- [30] "STFC, ISIS Muon and Neutron Source: Pressure and Furnace Team." Disponible online en <https://www.isis.stfc.ac.uk/Pages/Pressure-and-furnace-Section.aspx>.
- [31] O. Arnold, J. Bilheux, J. Borreguero, A. Buts, S. Campbell, L. Chapon, M. Doucet, N. Draper, R. Ferraz Leal, M. Gigg, V. Lynch, A. Markvardsen, D. Mikkelsen, R. Mikkelsen, R. Miller, K. Palmen, P. Parker, G. Passos,

- T. Perring, P. Peterson, S. Ren, M. Reuter, A. Savici, J. Taylor, R. Taylor, R. Tolchenov, W. Zhou, and J. Zikovsky, “Mantid—data analysis and visualization package for neutron scattering and μ -sr experiments,” *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, vol. 764, pp. 156–166, 2014.
- [32] “STFC, ISIS Muon and Neutron Source: TOSCA neutron spectrometer.” Disponible online en <https://www.isis.stfc.ac.uk/Pages/Tosca.aspx>.
- [33] S. Rudic, A. Ramirez-Cuesta, S. Parker, F. Fernandez-Alonso, R. Pinna, G. Gorini, C. Salzmann, S. Mclain, and N. Skipper, “Tosca international beamline review,” 2013.
- [34] “STFC, ISIS Muon and Neutron Source: TOSCA User Manual.” Disponible online en <https://www.isis.stfc.ac.uk/Pages/tosca-user-manual6685.pdf>.
- [35] M. Born, J. R. Oppenheimer, B. Sutcliffe, and W. Geppert, “On the Quantum Theory of Molecules,” *Ann. Physik*, vol. 84, p. 457, 1927.
- [36] W. Kohn and L. J. Sham, “Self-consistent equations including exchange and correlation effects,” *Phys. Rev.*, vol. 140, pp. A1133–A1138, 1965.
- [37] R. G. Parr and Y. Weitao, *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*. International Series of Monographs on Chemistry, Oxford University Press, 1994.
- [38] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, “Generalized Gradient Approximation Made Simple,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 77, pp. 3865–3868, Oct 1996.
- [39] J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pederson, D. J. Singh, and C. Fiolhais, “Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation,” *Phys. Rev. B*, vol. 46, pp. 6671–6687, 1992.
- [40] B. Hammer, L. B. Hansen, and J. K. Nørskov, “Improved adsorption energetics within density-functional theory using revised Perdew-Burke-Ernzerhof functionals,” *Phys. Rev. B*, vol. 59, pp. 7413–7421, 1999.

- [41] Z. Wu and R. E. Cohen, “More accurate generalized gradient approximation for solids,” *Phys. Rev. B*, vol. 73, p. 235116, 2006.
- [42] J. P. Perdew, A. Ruzsinszky, G. I. Csonka, O. A. Vydrov, G. E. Scuseria, L. A. Constantin, X. Zhou, and K. Burke, “Restoring the Density-Gradient Expansion for Exchange in Solids and Surfaces,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 100, p. 136406, 2008.
- [43] M. Marlo and V. Milman, “Density-functional study of bulk and surface properties of titanium nitride using different exchange-correlation functionals,” *Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics)*, vol. 62, pp. 2899–2907, 2000.
- [44] A. Seidl, A. Görling, P. Vogl, J. A. Majewski, and M. Levy, “Generalized Kohn-Sham schemes and the band-gap problem,” *Phys. Rev. B*, vol. 53, pp. 3764–3774, 1996.
- [45] A. P. Bartók and J. R. Yates, “Regularized SCAN functional,” *The Journal of chemical physics*, vol. 150, no. 16, p. 161101, 2019.
- [46] S. Baroni, S. de Gironcoli, A. Dal Corso, and P. Giannozzi, “Phonons and related crystal properties from density-functional perturbation theory,” *Reviews of Modern Physics*, vol. 73, no. 2, p. 515–562, 2001.
- [47] M. Born and K. Huang, *Dynamical Theory of Crystal Lattices*. International series of monographs on physics, Clarendon Press, 1988.
- [48] N. W. Ashcroft, N. D. Mermin, *et al.*, *Solid state physics*, vol. 2005. holt, rinehart and winston, new york London, 1976.

Capítulo 3

Anomalías vítreas en las fases de baja temperatura de los compuestos $\text{CBr}_n\text{Cl}_{4-n}$ con $n = 0, 1, 2$

3.1. Introducción

Los vidrios canónicos o estructurales (SG) son aquellos obtenidos a partir del subenfriamiento del líquido [1, 2]. En el proceso de enfriamiento, la cinética de los átomos y moléculas del líquido se vuelve cada vez más lenta hasta que el desorden queda “congelado”. El paso de la fase ergódica con desorden dinámico hacia la fase no ergódica con desorden estático se conoce como transición vítrea. Existen también otras fases desordenadas orientacionalmente y ordenadas traslacionalmente en cristales formados por moléculas pseudo-globulares. Esta fase se denomina fase plástica y puede ser subenfriada de forma que la dinámica correspondiente al desorden orientacional se “congela”, de manera similar a los vidrios estructurales. En este caso, para establecer una distinción unívoca, se les denomina como

vidrios orientacionales (OG) [3, 4]. Tanto los SG como los OG manifiestan una dinámica muy compleja que, debido a la ausencia de periodicidad total del sistema, no puede ser modelada como ondas de tipo oscilatorias o fonones como en el caso de los cristales totalmente ordenados. El desorden involucrado implica que el entorno de cada molécula en todo el material y por lo tanto las fuerzas intermoleculares varían con cierta distribución espacial. Esto provoca modificaciones en las excitaciones vibracionales de baja frecuencia respecto al caso totalmente ordenado que se manifiestan en alteraciones de la densidad de estados vibracional VDOS, $g(\omega)$. Consecuentemente, las propiedades termodinámicas y las propiedades de transporte se ven también afectadas y presentan una serie de anomalías a bajas temperaturas.

La teoría vibracional de Debye predice para cristales totalmente ordenados una dependencia parabólica en VDOS, $g(\omega) \sim \omega^2$, para bajas frecuencias, que se traduce en una dependencia cúbica con la temperatura del calor específico $C_p \sim T^3$ a temperaturas muy bajas. Esta dependencia se viola en el caso de los vidrios, donde se observan claramente desviaciones por encima de la curvas de Debye teóricas. En representaciones reducidas al modelo, $g(\omega)/\omega^2$ y $C_p(T)/T^3$, estas desviaciones se observan en forma de un pico amplio sobre la línea horizontal de Debye. En las dos magnitudes el pico se conoce como *boson peak* BP [5], y el máximo suele aparecer en $\omega_{BP} \approx 2 - 5$ meV (~ 1 THz) en la VDOS y en $T_{BP} \approx 4 - 12$ K en C_p . Además, el calor específico de los vidrios suele presentar aparte del BP, y de manera sistemática, una dependencia lineal $C_p \sim T$ por debajo de $1 - 2$ K. Esta segunda anomalía se atribuye comúnmente a una contribución *Two-Level System* TLS para vidrios no metálicos [5, 6] cuya distribución en el material se considera aleatoria tal y como propone el *tunneling model* [7, 8].

Tanto las desviaciones BP y TLS, como el *plateau* característico en la conductividad térmica a muy bajas temperaturas, se consideran a día de hoy propiedades universales de los vidrios. Esto es así dado que ha sido reportado para numerosas formaciones vítreas, tanto en vidrios estructurales (SG) [5], como en toda la gamma de vidrios orientacionales (OG), que incluyen los cristales mixtos haluros alcalinos y cianuros alcalinos [9–12] y los conocidos como cristales vítreos obtenidos directamente desde fases cristalinas de alta simetría con desorden rotacional [13–17].

Posteriormente, se han detectado estas mismas anomalías en otros sistemas desordenados tales como los cuasicristales [18, 19], algunos cristales incommensurables sin periodicidad traslacional [20], y en cristales orgánicos con desorden mínimo de baja dimensionalidad [21, 22].

Todos estos sistemas desordenados con distintos grados de libertad en el desorden manifiestan cierta frustración que impide alcanzar la correspondiente fase estable y totalmente ordenada de mínima entropía y mínima energía y el desorden queda congelado de manera que la fase metaestable resultante se mantiene durante un largo período de tiempo. Las anomalías vítreas mencionadas han sido estudiadas ampliamente desde diferentes enfoques. Por un lado, los excesos de modos vibracionales en la densidad de estados vibracional a bajas frecuencias se asocian a vibraciones acústicas de polarización transversal [23–26] bajo el argumento de que éstas son mucho más sensibles a la carencia de orden que los modos acústicos longitudinales. Por otro lado, otros estudios [27] revelan que el boson peak está relacionado con el límite Ioffe-Regel de los fonones longitudinales. Otro enfoque es el *soft-potencial model* (SPM) donde se incluyen la contribución lineal TLS y modos vibracionales blandos. El SPM postula la existencia de hibridación entre las vibraciones acústicas con modos cuasi-localizados de baja energía [28–31].

En este capítulo vamos a presentar resultados del estudio de las fases desordenadas de una familia de los halometanos. Éstos son derivados del metano donde los átomos de hidrógeno son sustituidos por halógenos. En particular, el estudio se basa en la familia $\text{CBr}_n\text{Cl}_{4-n}$ con $n = 0, 1, 2$. Estas moléculas son cuasi-tetraédricas y las fases que se obtienen justo por debajo de la fase líquida son fases plásticas orientacionalmente desordenadas (OD) de tipo f.c.c. o romboédricas, estudiadas en las referencias [32–35]. Los tres compuestos trasforman desde la fase plástica OD hacia una fase cristalina de baja temperatura de menor simetría por debajo de 200 – 220 K. La nueva fase es monoclinica $\text{C2}/c$ con $Z = 32$ moléculas por celda unidad y unidad asimétrica $Z = 4$ moléculas [33]. Los casos $n = 1$ y $n = 2$ presentan desorden estadístico de tipo ocupacional donde los átomos de Cl y Br adquieren factores de ocupación fraccionarios. El caso CBr_2Cl_2 , los factores de ocupación son del 50 % tanto para los átomos de Cl como para los de Br [36]. Mientras que en el caso CBrCl_3 estos factores son del 25 % para los átomos de

Br y del 75 % para los Cl [37, 38]. El caso de CCl_4 correspondería *a priori* al caso totalmente ordenado de referencia para el estudio del rol del desorden en la dinámica de estas fases.

Los compuestos CBr_2Cl_2 y CBrCl_3 presentan una señal calorimétrica compatible con una transición vítrea alrededor de ~ 90 K [32, 39]. Por encima de esta temperatura, en los estudios de la dinámica desordenada a partir de experimentos de espectroscopía dieléctrica y NQR [34, 35, 37] junto con la ayuda de simulaciones de dinámica molecular se demostró que las moléculas saltaban entre distintas configuraciones de equilibrio por medio de rotaciones de gran ángulo alrededor de los ejes de simetría molecular (C_{2v} y C_{v3} para $n = 2$ y $n = 1$ respectivamente). La dinámica cooperativa de reorientación molecular queda “congelada” a temperaturas similares a las de las transiciones vítreas encontradas por calorimetría.

La dinámica de la fase monoclinica del tetracloruro de carbono, con grupo puntual de simetría T_d , también fue estudiada mediante NQR [40, 41] y por simulaciones de dinámica molecular con resultados sorprendentemente similares a los obtenidos para los casos desordenados. A pesar de la ausencia de desorden ocupacional, también presenta una dinámica cooperativa de reorientación molecular con similar dependencia con la temperatura. Además, fue posible determinar que existen sitios no equivalentes en el cristal con diferentes escalas de tiempos concluyendo así que la existencia de la heterogeneidad dinámica en estos tres halometanos puede explicar el origen de la relajación secundaria. En particular, se observó que 3 de las moléculas de la unidad asimétrica tienen dinámica con constantes de tiempo muy similares (aunque no idénticas) mientras que la cuarta molécula presenta tiempos característicos considerablemente diferentes.

Aunque las evidencias experimentales para estos cristales ocupacionalmente desordenados muestran características de los vidrios en la dinámica compatibles con una transición vítrea a ~ 90 K, éstos no manifiestan en la conductividad térmica la anomalía típica en forma de *plateau* a muy bajas temperaturas, considerada generalmente como una característica universal de la formación de vidrios [42]. El objetivo principal de este estudio es, por lo tanto, determinar si las otras anomalías universales de los vidrios se manifiestan en las propiedades termodinámicas y vibracionales a bajas temperaturas y bajas frecuencias para esta familia de

halometanos $\text{CBr}_n\text{Cl}_{4-n}$ con $n = 0, 1, 2$, especialmente en el caso de referencia $n = 0$ que manifiesta las mismas propiedades dinámicas en ausencia de desorden ocupacional. Para ello, se han realizado medidas de la calor específico $C_p(T)$ a bajas temperaturas así como medidas de la densidad de estados vibracional a bajas frecuencias. Para el caso del cristal monoclinico totalmente ordenado CCl_4 también se han realizado cálculos de dinámica de red en el marco de *ab initio* DFT. Los resultados obtenidos por los cálculos permiten asignar directamente el origen microscópico al comportamiento anómalo de la VDOS y, por extensión, del calor específico. Se plantea también la existencia de una distribución de desorden isotópico de los isótopos estables ^{35}Cl y ^{37}Cl con proporción natural 3:1 que podría dar lugar a la existencia de la dinámica reorientacional en CCl_4 observada en los experimentos de NQR mencionados. Para este caso de desorden ocupacional de origen isotópico se estudia el papel que tiene el desorden en las propiedades vibracionales, y como afectan tanto a la VDOS como al calor específico. Veremos que en esta familia de halometanos, el origen del *boson peak* PB nada tiene que ver con la presencia del desorden ocupacional. Debido al gran número de moléculas dentro de la celda unidad aparece un conjunto de modos ópticos de baja energía en las curvas de dispersión de fonones que están relacionados con movimientos libracionales y traslacionales fuera de fase que compiten en el rango de energías con las ramas de dispersión acústicas en los límites de la primera zona de Brillouin.

3.2. Métodos experimentales

Las muestras CCl_4 y CBrCl_3 fueron obtenidas de la empresa ACROS con una pureza superior al 99 % y se han usado sin ningún tratamiento extra de purificación. La muestra CBr_2Cl_2 se ha comprado de la compañía Aldrich con una pureza del 95 %. En este caso ha sido necesario aplicar un proceso de destilación fraccionada para aumentar la pureza de la muestra.

Las medidas de calor específico de estas tres muestras han sido realizadas con la colaboración del *Laboratorio de bajas temperaturas* del *departamento de Física de la Materia Condensada* en la Universidad Autónoma de Madrid. Los métodos utilizados para medir los calores específicos hasta bajas temperaturas han sido el

método de Nernst y el método de relajación, usados en un calorímetro adiabático [43, 44]. El método adiabático se ha usado para determinar las temperaturas de transición en el rango de temperaturas 77 – 300 K utilizando un baño térmico de nitrógeno líquido. Los cristales monoclinicos se han obtenido aproximadamente a 221 K ($n = 0$), 234 K ($n = 1$) y 254 K ($n = 2$). Por debajo de 77 K, el baño de nitrógeno líquido se ha reemplazado por un baño de helio líquido en el criostato experimental. Mediante el método de relajación se han realizado medidas de calor específico entre 1,8 y 25 K. La celda calorimétrica ha sido una celda de cobre donde se introduce la muestra en estado líquido y se adhiere a un disco de zafiro con una fina capa de grasa Apiezon para asegurar un buen contacto térmico. Los detalles del sistema experimental muestra-zafiro-anillo y los sensores y resistencias calefactoras están descritos en la subsección 2.1.3. Finalmente, las medidas de la adenda del calorímetro se han realizado de manera independiente usando una celda de cobre vacía para las correcciones posteriores de los datos experimentales obtenidos del calor específico. Mediante el uso de las curvas conocidas de la grasa de Apiezon y la celda de cobre se han realizado en cada caso pequeñas correcciones debidas a las diferencias de masa entre las medidas de la muestra y las medidas de la adenda.

Las densidades de estados vibracional de estos compuestos se han determinado a partir de medidas experimentales de dispersión inelástica de neutrones INS realizadas en *ISIS, Neutron and Muon Source of the Rutherford Appleton Laboratory* (Oxfordshire, UK) usando los instrumentos TOSCA y MARI. TOSCA es un espectrómetro de geometría indirecta que se usa principalmente para caracterizar las propiedades vibracionales moleculares [45–47]. La resolución espectral es de $\Delta E/E \sim 1,25\%$ y abarca un rango energético entre -24 y 4000 cm^{-1} ($-2,5 - 500\text{ meV}$). Las muestras, de 2 – 3 g aproximadamente, se han introducido en celdas de geometría plana de aluminio. Los espectros se han medido a temperatura de 10 K con el fin de reducir el efecto del factor de Debye-Waller con el uso de un refrigerador CCR. Los espectros han sido obtenidos con tiempos de exposición de entre 6 a 12 horas. Más detalles del instrumento TOSCA pueden encontrarse en la subsección 2.4.4.2. El espectrómetro de geometría directa MARI [48] tiene un banco de detectores que entre 3° y 134° . La muestra se ha introducido en una

celda de aluminio con geometría anular asegurando un 10 – 15 % de dispersión de neutrones y posteriormente se ha enfriado hasta una temperatura de 5 K usando el sistema de refrigeración CCR. Los espectros inelásticos de la fase monoclinica se han medido a esta temperatura con una energía de los neutrones incidentes de 18 meV que es seleccionada mediante el Fermi Chopper de tipo Gd-Chopper con rotación de 200 Hz. La configuración escogida para este instrumento asegura una resolución espectral de $\delta E/E_i \sim 3\%$ y un rango $|Q| \approx 0,4 - 6 \text{ \AA}^{-1}$ (más detalles en la subsección 2.4.4.1). Los espectros $S(\omega)$ tanto en TOSCA como en MARI se han obtenido por medio del software Mantid [49] diseñado para manipular y analizar datos de experimentos de dispersión de neutrones y espectroscopía de muones. Para el experimento de TOSCA la conversión de los archivos RAW en espectro de energías se ha realizado mediante la reducción de los datos para una configuración de instrumentos de geometría indirecta en modo de transferencia de energía teniendo en cuenta la disposición de los detectores del instrumento y la configuración del analizador de grafito de reflexiones (002). Además, en la reducción de los datos se ha usado una máscara de señal espuria caracterizada previamente con medidas de la celda vacía para limpiar las contribuciones de la señal de origen externo a la muestra. Para el instrumento MARI se ha usado el mismo programa Mantid en modo de instrumento MARI (de geometría directa) que permite la reducción de los datos para la conversión de los datos en RAW a espectros $S(Q, \omega)$ con corrección de las medidas de la celda vacía que incluyen la señal de fondo. El espectro $S(\omega)$ se ha obtenido a partir de la proyección de todo el mapa en (Q, ω) en el eje de frecuencias ω mediante la integral 2.29 descrita en la subsección 2.4.4. Finalmente, la densidad de estados vibracional se ha obtenido mediante el uso del algoritmo *ComputeIncoherentDOS* de Mantid que convierte los datos experimentales $S(Q, \omega)$ en el espectro vibracional VDOS, $g(\omega)$. Este algoritmo asume, para muestras policristalinas, la aproximación incoherente de eventos simples de dispersión (los detalles del algoritmo están disponibles online en [50]).

3.3. Detalles computacionales

Las ramas de dispersión de fonones, tanto acústicas como ópticas, se han obtenido de manera computacional para el caso de referencia de la fase ordenada monoclinica de CCl_4 usando el código CASTEP [51] que se basa en el marco teórico de *ab initio* DFT explicado en la subsección 2.5.1. CASTEP usa métodos robustos con un conjunto de bases de ondas planas y pseudopotenciales, que representan la interacción entre los electrones de valencia con el núcleo iónico positivo. Los cálculos se han realizado mediante los métodos de paralelización en los nodos del clúster de supercomputación SCARF (*Scientific Computing Application Resource for Facilities*) al cual hemos tenido acceso a través del grupo de espectrometría molecular de *ISIS Pulsed Neutron and Muon Source*. La red cristalina usada representa la mitad de la celda unidad original monoclinica de 32 moléculas de CCl_4 . La discretización del espacio recíproco en la primera zona de Brillouin (1ZB) se ha obtenido mediante un muestreo Monkhorst-Pack [52] de $4 \times 4 \times 2$. El estudio computacional se ha iniciado con la optimización de la geometría a temperatura cero para diferentes funcionales de intercambio-correlación XC [53] (LDA y GGA con correcciones de dispersión, DFT+D). En nuestro caso se ha comprobado que los mejores resultados de la red en comparación con los parámetros de red y longitudes de enlace experimentales se obtienen con el uso del funcional GGA con correcciones de dispersión de tipo PBE-G06 [54]. Una vez obtenida la red cristalina optimizada, se han realizado cálculos de dinámica de red mediante los métodos *Density Functional Perturbational Theory* (DFPT) [55, 56] (ver subsección 2.5.2). A partir de la matriz dinámica se han obtenido las frecuencias características de las vibraciones en el sólido en el centro de la 1ZB (punto Γ de la red recíproca). Para obtener las curvas de dispersión de fonones, los cálculos se han extendido hasta los límites de la 1ZB, primero a partir de cálculos DFPT para un conjunto reducido de puntos de la red recíproca hasta a los límites de la ZB y después, bajo los métodos de interpolación de Fourier para determinar las curvas de dispersión de cada modo vibracional con alta definición. El calor específico en función de la temperatura se ha determinado a partir de la conexión de la densidad de estados con las propiedades termodinámicas, particularmente con el uso de la ecuación 1.4

presentada en el capítulo 1.

Estos cálculos se han realizado para una red totalmente ordenada donde las moléculas de CCl_4 del sistema solamente tienen el isótopo estable más abundante ^{35}Cl . Puesto que los cristales de CBrCl_3 y CBr_2Cl_2 presentan desorden en las posiciones atómicas de Br y Cl y, por lo tanto, rompen la simetrías de la red cristalina, no es posible realizar los cálculos DFPT de dinámica de red junto con la aplicación de las simetrías correspondientes y los tiempos de cálculo aumentan considerablemente. Sin embargo, se ha podido abordar el problema del desorden ocupacional para el estudio de las dispersiones fonónicas a partir del caso ordenado CCl_4 con sustitución isotópica. Con el método de sustitución isotópica es posible aprovechar las mismas matrices dinámicas ya calculadas evitando así rehacer los cálculos desde el principio. La nueva versión de la red corresponde al mismo sistema CCl_4 periódico donde cada molécula de la celda unidad contiene 3 átomos de ^{35}Cl y 1 átomo de ^{37}Cl en posiciones no equivalentes en cada molécula. En resumen, se trata de una distribución aleatoria de isótopos estables de cloro con proporción natural 3:1 para cada molécula. De esta manera, podemos ver el papel que juega este tipo de desorden en la distribución de los modos vibracionales del espectro de frecuencias y como afecta a las anomalías de baja temperatura en el calor específico haciendo el resultado cualitativamente extrapolable a los casos de CBrCl_3 y CBr_2Cl_2 .

3.4. Resultados y discusión

En este apartado presentaremos los resultados experimentales obtenidos por calorimetría de baja temperatura junto con las medidas de INS de TOSCA y MARI para los tres compuestos halometanos $\text{CBr}_n\text{Cl}_{4-n}$ con $n = 0, 1, 2$. Seguidamente, y de manera cohesionada con los datos experimentales, se presentan los resultados de los cálculos *ab initio* DFT de dinámica de red para el caso de referencia totalmente ordenado CCl_4 realizados con CASTEP.

Las tres muestras se han medido independientemente por el método cuasi-adiabático en el rango de temperaturas 77 – 300 K enfriando y calentando. Se han observado las transiciones termodinámicas esperadas *líquida* \rightarrow *fase plástica* (OD)

→ *cristal monoclinico* con alta coincidencia en las temperaturas de transiciones medidas y reportadas previamente [32, 33, 35, 39]. Entre 1,8 y 25 K se ha usado el método de relajación térmica.

La figura 3.1 (a) muestra directamente, para los tres halometanos estudiados, el calor específico experimental de baja temperatura en representación C_p/T^3 en función de T de manera que se evidencia a simple vista cualquier desviación del comportamiento horizontal de Debye ($C_p \propto T^3$) a bajas temperaturas. A estas medidas se superponen datos publicados anteriormente [39, 57, 58] del CCl_4 a modo de comparación.

Los compuestos CBr_2Cl_2 y CBrCl_3 muestran un pico evidente por encima del modelo de Debye con máximos en $T_{max} = 7,5$ K y $T_{max} = 7,7$ K, respectivamente. Esto concuerda con el comportamiento anómalo universal de los diversos tipos de vidrios ya sean vidrios estructurales SG o vidrios orientacionales OG. En este caso, la presencia del desorden ocupacional “congelado” por debajo de 90 K sería *a priori* la causa fundamental de la existencia de estos *boson peaks* BP. Sin embargo, el caso totalmente ordenado de la fase monoclinica del CCl_4 , donde esperábamos ver un comportamiento horizontal por lo menos hasta 10–12 K según las predicciones de Debye, también manifiesta un pico muy similar a $T_{max} = 9,2$ K. Antes de entrar a interpretar el resultado, debemos hacer un análisis cuantitativo de los datos y para ello usamos el modelo fenomenológico de potenciales blandos (*soft-potencial model*, SPM) [31, 59], considerado a día de hoy como la descripción más común y aceptada para los vidrios no metálicos. El SPM permite obtener el calor específico como una extensión del modelo de Debye cuya forma a bajas temperaturas (por debajo del máximo del BP) viene dada por la siguiente expresión polinómica

$$C_p(T) = C_{TLS}T + C_D T^3 + C_{sm} T^5. \quad (3.1)$$

El término lineal es dominante por debajo de 1–2 K [5, 6] y corresponde a la contribución de tuneleo *Two-Level System* (TLS) al calor específico. Su origen viene de considerar que el sistema tiene una distribución aleatoria de dos estados configuracionales de similar energía en el que puede darse tuneleo cuántico. El término cúbico de Debye corresponde a la contribución de los modos acústicos a muy bajas energías.

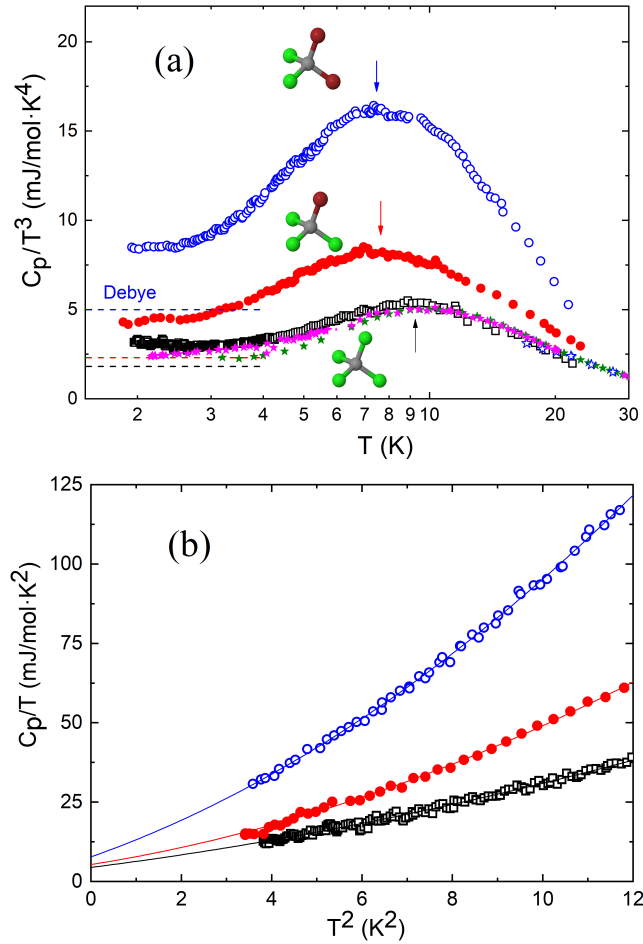


Figura 3.1: (a) Calor específico reducido C_p/T^3 para los cristales monoclinicos de CBr_2Cl_2 (círculos azules vacíos), CBrCl_3 (círculos sólidos rojos), y CCl_4 (cuadrados vacíos negros). Las flechas indican la posición del máximo del pico y las líneas horizontales discontinuas corresponden a los valores de Debye correspondientes a los coeficiente C_D del término cúbico obtenidos a partir de los ajustes del panel (b). Los datos publicados previamente para CCl_4 se muestran a modo de comparación en representación de estrellas verdes [57], estrellas rosas [58], y estrellas azules [39]. (b) Representación C_p/T en función de T^2 de los datos experimentales. Las líneas continuas sobre los puntos experimentales corresponden al ajuste parabólico del modelo SPM. Los coeficientes del ajuste se muestran en la tabla 3.1.

Por último, el *boson peak* vendría dado por “modos blandos” adicionales. Los coeficientes de cada término se han determinado a partir de un ajuste parabólico en representación C_p/T en función de T^2 de los datos experimentales (figura 3.1 (b)) y los valores numéricos encontrados se presentan en la tabla 3.1. A partir de uso del SPM en el rango adecuado de temperaturas observamos que los tres halometanos tienen, además del evidente BP, un término lineal no nulo y bastante dominante a bajas temperaturas comparado con el correspondiente valor del coeficiente C_D . De hecho, el cociente C_D/C_{TLS} aumenta de 0.4 a 0.64 con el aumento de la masa molecular mientras que el cociente C_D/C_{sm} disminuye. Además, la tabla 3.1 incluye las temperaturas de los máximos del pico en C_p/T^3 así como las temperaturas de Debye (atómicas), Θ_D calculadas directamente a partir del coeficiente C_D con el uso de la relación $C_D = 1944\alpha/\Theta_D^3$, donde α es el número de átomos que contiene una molécula.

Tabla 3.1: Valores de los coeficientes del modelo SPM obtenidos a partir del ajuste parabólico de C_p/T en función de T^2 a bajas temperaturas. T_{max} es la temperatura máxima del pico en C_p/T^3 y Θ_D representa la temperatura de Debye directamente obtenida a partir del coeficiente C_D de la expresión 3.1.

	C_{TLS} (mJ/mol·K ²)	C_D (mJ/mol·K ⁴)	C_{sm} (mJ/mol·K ⁶)	T_{max} (K)	Θ_D (K)
CCl ₄	4.5 ± 0.4	1.81 ± 0.09	0.084 ± 0.004	9.2	175
CBrCl ₃	5.4 ± 1.2	2.3 ± 0.3	0.21 ± 0.02	7.7	162
CBr ₂ Cl ₂	7.8 ± 1.6	5.0 ± 0.4	0.37 ± 0.03	7.5	125

Los datos experimentales obtenidos pueden representarse de manera que solamente muestren los efectos de estas anomalías. La figura 3.2 contiene las curvas de calor específico con la correspondiente contribución del término de Debye sustraída, normalizadas al valor máximo y en función de la temperatura escalada a la temperatura del máximo, T/T_{max} . Sobre los datos de los halometanos se superponen datos experimentales publicados de las sustancias glicerol y etanol deuterado tanto en fases vítreas como totalmente cristalinas a modo de comparación [15, 60]. Podemos ver en esta representación que las curvas de las fases cristalinas de etanol

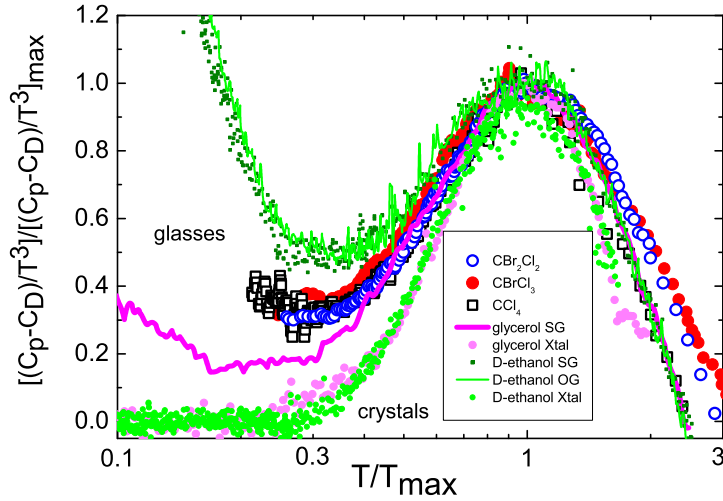


Figura 3.2: Calor específico reducido desde el nivel de referencia C_D escalado al valor máximo $[(C_p - C_D)/T^3]/[(C_p - C_D)/T^3]_{max}$ en función de T/T_{max} . Esta representación muestra la forma universal del pico para los tres halometanos CCl_4 (cuadrados vacíos negros), CBrCl_3 (círculos sólidos rojos) y CBr_2Cl_2 (círculos vacíos azules), para algunas formaciones vítreas canónicas (SG) como el glicerol [60] (línea rosa) y etanol deuterado (puntos verdes), vidrio orientacional de etanol deuterado [15] (línea continua verde) y fases cristalinas de glicerol [60] (círculos rosas) y etanol [15] (círculos verdes).

deuterado y glicerol muestran un comportamiento horizontal hasta cierto punto a partir del cual se manifiesta un pico cuyo máximo se encuentra a más alta temperatura (por encima de 12 K) en comparación con las temperaturas típicas donde suele aparecer el BP en vidrios. Las correspondientes fases vítreas muestran picos más anchos a más bajas temperaturas además de la contribución lineal TLS. Las curvas experimentales de la familia de halometanos estudiada superponen idénticamente sin importar el número de átomos Br dentro de la molécula. Esta superposición no solamente muestra una gran semejanza en la forma del pico con las fases vítreas de glicerol y D-etanol sino que además reafirma la existencia del término lineal TLS en los halometanos. Llegados a este punto, podemos postular que el origen de las desviaciones respecto en nivel de Debye debe ser común para los tres cristales monoclinicos CBr_2Cl_2 , CBrCl_3 y CCl_4 .

Para comprender el origen de estas anomalías se han estudiado las propiedades vibracionales de manera experimental y computacional. A partir de técnicas espectroscópicas INS en MARI se han determinado las densidades de estados vibracionales para los tres compuestos hasta aproximadamente 15 meV a 5 K. Por otro lado, con el instrumento TOSCA se ha obtenido el espectro $S(Q, \omega)$ hasta 120 meV a 10 K para el caso $n = 0$ para observar todas sus excitaciones moleculares además de las vibraciones de la red de baja energía. La figura 3.3(a) muestra el espectro completo vibracional para el CCl_4 obtenido en TOSCA mientras que en la figura 3.3(b) se presentan las densidades de estados vibracionales $g(\omega)$ normalizadas de los tres halometanos en la región de baja energía.

El rango de energías 0 – 15 meV del espectro INS de TOSCA está relacionado con los modos de la red acústicos y aquellos fonones ópticos dominados por interacciones intermoleculares de moléculas rígidas mientras que los picos que aparecen a partir de esta energía en adelante corresponden a modos intramoleculares donde hay deformación de la molécula. El conjunto espectral muestra todas las posibles $3N$ vibraciones existentes en el material, donde N es el número de átomos de la celda unidad ($Z = 32$ moléculas y $N = 160$ átomos). Los espectros de MARI obtenidos se centran en la zona de baja energía y son útiles para el estudio de las anomalías que aparecen en sistemas desordenados donde los efectos de interacciones intramoleculares son prácticamente despreciables. Observamos que la forma de los tres espectros de $g(\omega)$ así como las intensidades máximas que alcanzan son muy similares. Sin embargo, la distribución de las vibraciones en el eje de frecuencias (energías) está ligeramente desplaza hacia la izquierda al aumentar el número de bromos en la molécula y por lo tanto al aumentar el desorden estadístico ocupacional del sistema. El efecto se manifiesta más claramente en la figura 3.3(c) con la representación reducida, $g(\omega)/\omega^2$. Observamos un claro exceso de estados vibracionales por encima del correspondiente nivel de Debye para cada compuesto en la región donde típicamente se observa el BP en diferentes vidrios ($\approx 2 - 5$ meV). Las fases desordenadas de CBr_2Cl_2 y CBrCl_3 , y por lo tanto susceptibles de producir una fase vítrea a bajas temperaturas con el desorden estático, presentan este pico a energías 3,1 y 3,3 meV, respectivamente. El caso ordenado correspondiente al CCl_4 también presenta este exceso con un máximo en 4,2 meV.

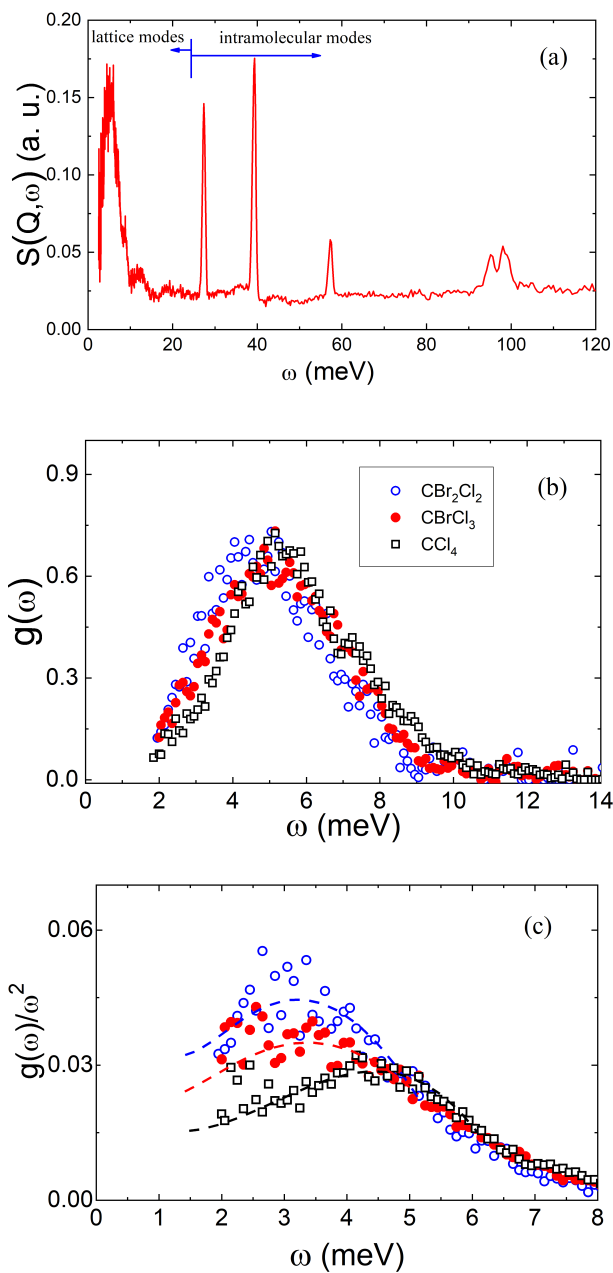


Figura 3.3: (a) Espectro vibracional $S(Q, \omega)$ obtenido en TOSCA a 10 K para CCl_4 . (b) Densidades de estados vibracionales $g(\omega)$ obtenidos en MARI a 5 K para los tres cristales monoclinicos halometanos: CCl_4 (cuadrados vacíos negros), CBrCl_3 (círculos sólidos rojos) y CBr_2Cl_2 (círculos vacíos azules). (c) Representación reducida al modelo de Debye $g(\omega)/\omega^2$ para los tres cristales halometanos (mismo código de símbolos/colores que el panel (b)).

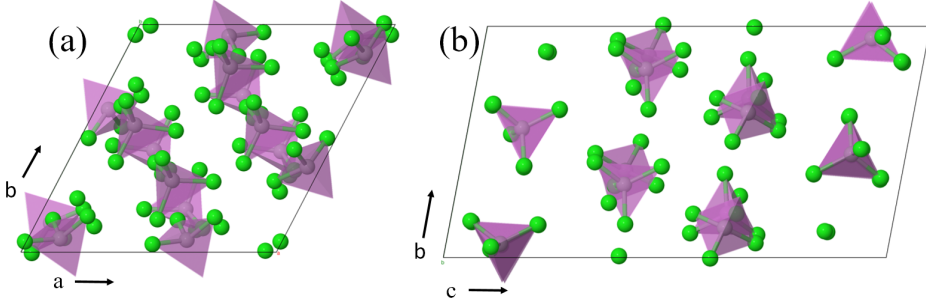


Figura 3.4: Estructura optimizada de CCl_4 obtenida con el funcional PBE-G06. (a) vista del eje c. (b) vista del eje a.

Estos datos son totalmente coherentes con las temperaturas máximas T_{max} de los picos de C_p/T^3 experimentales ya que cumplen la relación $\hbar\omega_{max} \approx 4 - 5k_B T_{max}$ observada para muchos *boson peaks* de diferentes formaciones vítreas [61, 62].

La interpretación de estos espectros vibracionales se ha realizado mediante cálculos *ab initio* DFT de dinámica de red del caso de referencia puramente ordenado $n = 0$ mediante el uso del código CASTEP. La estructura de la celda optimizada de $Z = 16$ moléculas de CCl_4 usada en los cálculos se muestra en las figuras 3.4(a) y (b) obtenidas con el funcional PBE-G06 (detalles computacionales en la sección 3.3). Con esta red se han iniciado los cálculos DFPT de dinámica de red para el estudio de las propiedades vibracionales.

En primer lugar se estudia el espectro discreto frecuencial de los diferentes modos vibracionales en el centro de la zona de Brillouin (punto Γ de la red recíproca con $\mathbf{q}^\Gamma = (0,0,0)$). Los cálculos se han realizado primero considerando que la red está formada por moléculas C^{35}Cl_4 , es decir, con los 4 cloros idénticos en todas las moléculas de la celda y por lo tanto totalmente ordenada. Seguidamente, mediante el método de sustitución isotópica de CASTEP, se ha adaptado la celda unidad de manera que la red resultante contuviera desorden ocupacional isotópico con moléculas $\text{C}^{37}\text{Cl}^{35}\text{Cl}_3$. El desorden generado para esta red es, por lo tanto, semejante al caso del cristal monoclínico CBrCl_3 con simetría de grupo puntual C_{3v} . Es necesario aclarar que, aún introduciendo el isótopo ^{37}Cl en posiciones no equivalentes en cada molécula de la celda unidad, sigue siendo una red ordenada ya que a la celda se aplican condiciones periódicas de contorno de *Born von Karman*.

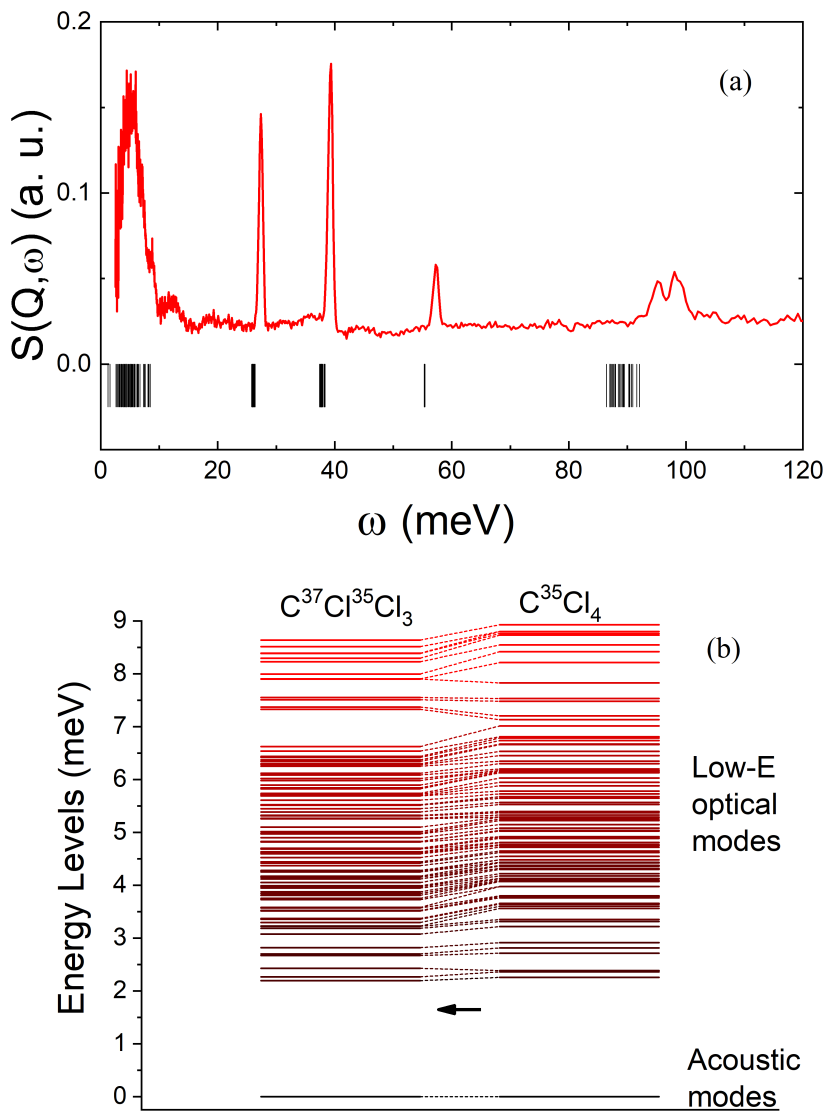


Figura 3.5: Espectro de modos normales de vibración calculado para el cristal CCl_4 en el punto Γ . (a) Comparación del cálculo *ab initio* DFT con el espectro experimental INS de TOSCA. (b) Comparación 1:1 de los modos de baja energía entre el caso de $C^{35}Cl_4$ y $C^{37}Cl^{35}Cl_3$.

La figura 3.5 (a) muestra la comparación entre el espectro en frecuencias de los $3N$ modos normales de vibración del cristal ordenado CCl_4 (calculadas en el punto Γ) y el espectro vibracional $S(Q, \omega)$ experimental de TOSCA. Observamos que los cálculos reproducen correctamente la distribución de modos moleculares por encima de 20 meV y son directamente asignables a los picos experimentales del espectro. La región de interés en este estudio, sin embargo, es la región de baja energía (0–10 meV) representada en la figura 3.5 (b) donde se compara el conjunto discreto de modos obtenidos para el cristal C^{35}Cl_4 con el mismo conjunto para el caso $\text{C}^{37}\text{Cl}^{35}\text{Cl}_3$. Encontramos el mismo número de modos vibracionales en los dos casos, 3 de ellos correspondientes a modos acústicos y el resto correspondientes a modos ópticos de baja energía (en el rango 2 – 9 meV) siendo la unidad básica de vibración la molécula y no el átomo. Estas vibraciones ópticas corresponden a un conjunto de movimientos translacionales/libracionales con cierto grado de cooperatividad y sin deformación molecular. El efecto de la distribución isotópica introducida sobre el conjunto de modos de baja energía parece ser bastante sutil y corresponde, para la mayoría de estos modos, a un “ablandamiento” de las vibraciones, es decir, a un corrimiento hacia energías más bajas. También, bajo una directa visualización de la dependencia temporal de los movimientos moleculares, se ha detectado un cierto grado de cooperatividad que se pierde a medida que aumenta la energía del modo.

Para calcular la densidad de estados vibracional es necesario tener en cuenta las dispersiones de los modos hasta la 1ZB. En las figuras 3.6 (a) y (c) se muestran las curvas de dispersión para un camino de la red recíproca que pasa por distintos puntos del límite de la zona de Brillouin calculadas para los casos C^{35}Cl_4 y $\text{C}^{37}\text{Cl}^{35}\text{Cl}_3$, respectivamente. Las curvas de dispersión se han calculado primero a partir de un conjunto reducido de puntos \mathbf{q} con el método DFPT y luego mediante métodos de interpolación de Fourier para obtener curvas bien definidas. Las ramas de dispersión se representan en la región energética de interés (por debajo de 10 meV) y corresponden a 3 modos acústicos seguidos de un conjunto de modos ópticos de baja energía de carácter translacional/libracional presentados en la figura 3.5(b) en el punto Γ .

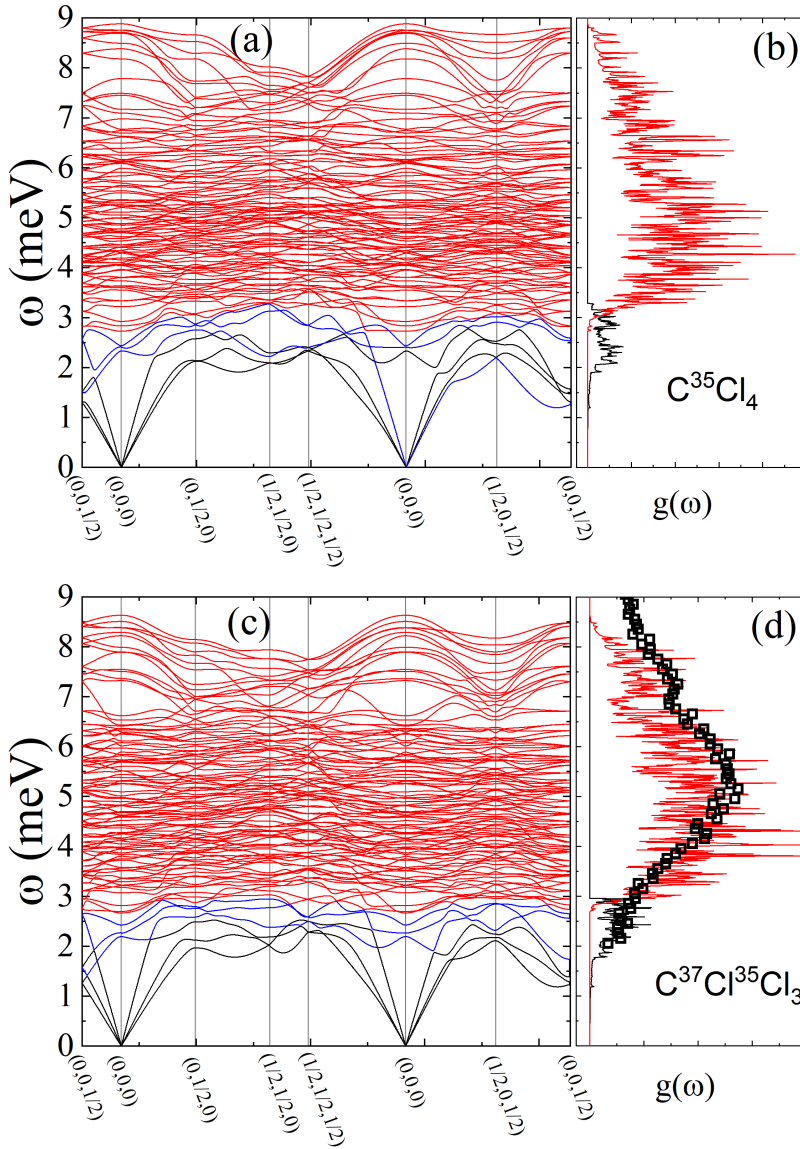


Figura 3.6: Curvas de dispersión de fonones de cristales $C^{35}Cl_4$ (a) y $C^{37}Cl^{35}Cl_3$ (b) obtenidos por *ab initio* DFT. (b) y (d) VDOS calculadas a partir de las ramas de dispersión para $C^{35}Cl_4$ y $C^{37}Cl^{35}Cl_3$, respectivamente. (Línea negra) contribución a la VDOS de las 3 ramas acústicas y las 3 primeras ramas ópticas de baja energía. (Línea roja) contribución del resto de ramas ópticas de baja energía al espectro VDOS. Los cuadrados negros superpuestos (d) corresponden a la $g(\omega)$ experimental del CCl_4 obtenido en MARI.

A nivel cualitativo, C^{35}Cl_4 y $\text{C}^{37}\text{Cl}^{35}\text{Cl}_3$ presentan las mismas relaciones de dispersión, con una acumulación de ramas ópticas de baja energía entre 2 – 9 meV aproximadamente, junto con las esperadas 3 ramas acústicas. El efecto de la distribución isotópica solo produce, como ya hemos visto en la comparación del punto Γ , un corrimiento leve hacia energías más bajas. Este efecto tiene un impacto prácticamente no esencial en el comportamiento de la densidad de estados vibracional presentadas en las figuras 3.6 (b) y (d).

Un aspecto importante a recalcar es la coincidencia del máximo del pico de tipo BP encontrado en la VDOS experimental de CCl_4 (4.2 meV) con una región de las curvas de dispersión que es dominada únicamente por ramas ópticas de baja energía. Además, este pico en la VDOS empieza a crecer con la aparición de las primeras ramas ópticas de mas baja energía (entre 2 – 3 meV) que comparten espacio energético con los fonones acústicos en los límites de la 1ZB. Este resultado contradice la visión generalizada para los vidrios en la que se atribuye el origen del BP únicamente a modificaciones de la primera singularidad de van Hove (debido a la presencia del desorden), que es provocada por el aplanamiento de las ramas de fonones acústicos de polarización transversal en el límite de la ZB [26].

La densidad de estados vibracional para cada caso se ha calculado como la proyección de las ramas de dispersión sobre el eje de energía (frecuencia en meV). En las figuras 3.6 (b) y (d) se pueden diferenciar las contribuciones al espectro vibracional $g(\omega)$ de las 3 ramas acústicas junto con las 3 primeras ramas ópticas (líneas negras) de las contribuciones del resto de modos ópticos de baja energía (líneas rojas). El análisis de las tres ramas ópticas de menor energía, con ayuda de la visualización directa de los movimientos moleculares en función del tiempo, revelan que las oscilaciones libracionales de las molécula están acopladas a desplazamientos cooperativos fuera de fase entre pares de planos cristalinos. Las visualizaciones de estos modos se han adjuntado como parte del *Supplemental Material* en la publicación [63]. Además, la superposición de los datos de la $g(\omega)$ experimental sobre las homólogas calculada (figura 3.6 (d)) muestra una gran concordancia del cálculo con la región de baja energía experimental.

A partir de la VDOS calculada por DFT se ha determinado el calor específico tanto con el uso de la curva $g(\omega)$ total, como con las contribuciones de las ra-

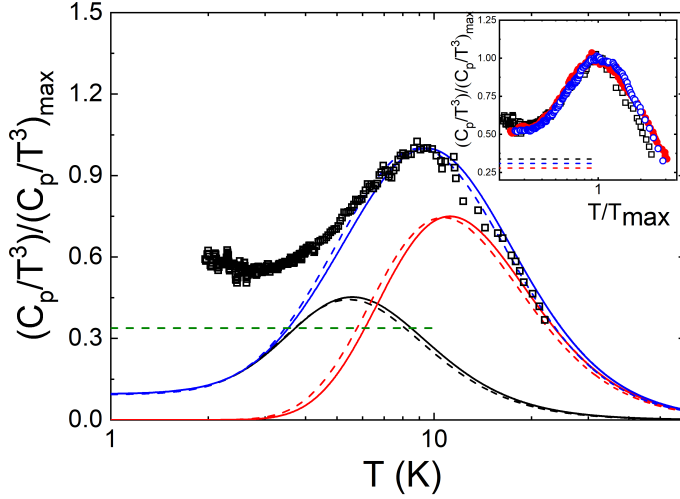


Figura 3.7: Calor específico experimental (cuadrados negros) a bajas temperaturas en representación $(C_p/T^3)/(C_p/T^3)_{\max}$ en función de T para la fase monoclinica de CCl_4 . Las líneas curvas representan las contribuciones calculadas por DFT para C^{35}Cl_4 (líneas continuas) y $\text{C}^{37}\text{Cl}^{35}\text{Cl}_3$ (líneas discontinuas): las curvas negras representan la contribución de las ramas acústicas y las 3 primeras ópticas, la curva roja representa la contribución del resto de ramas ópticas (hasta aproximadamente 9 meV) y la curva azul corresponde a la C_p calculada con todas las ramas de baja energía (acústicas y ópticas). Las línea verde horizontal discontinua corresponde al valor normalizado del coeficiente de Debye C_D . Inset: Datos de calor específico experimental a bajas temperaturas en representación $(C_p/T^3)/(C_p/T^3)_{\max}$ en función de T/T_{\max} para los tres halometanos (mismo código de colores y símbolos que la figura 3.1).

mas acústicas y ópticas separadas (descritas anteriormente). La figura 3.7 muestra el calor específico experimental en representación reducida al modelo de Debye, C_p/T^3 , escalada al valor máximo del pico y en función de la temperatura (sin ningún ajuste de escala) para el caso de CCl_4 junto con los cálculos realizados del calor específico a partir de los resultados de *ab initio* DFT. Observamos una muy buena coincidencia entre los datos experimentales y los cálculos en la zona del pico de tipo *boson peak*. De hecho, según los datos obtenidos, el pico en la curva C_p/T^3 total está dominado por contribuciones de vibraciones ópticas aunque el pico empieza con el solapamiento de modos acústicos en el límite de la ZB con

las ramas óptica de más baja energía, de manera idéntica a como se ha discutido para la comparación con el espectro VDOS experimental. Finalmente, el efecto de sustitución isotópica se muestra también en la misma figura con las curvas discontinuas. Podemos ver que cualitativamente el resultado y la discusión de la región dominante es idéntica. El efecto de la distribución aleatoria isotópica en el cristal provoca en los modos vibracionales un corrimiento sutil hacia energías más bajas que se traduce a un leve desplazamiento del pico del calor específico hacia temperaturas ligeramente inferiores. De nuevo, el efecto no presenta gran relevancia para la explicación del BP en los cristales halometanos.

Hemos podido explicar el origen de la anomalía BP en el calor específico y en la VDOS (experimentales) a partir de las excitaciones vibracionales apiladas a baja energía para un cristal totalmente ordenado de CCl_4 , sin la necesidad real del desorden para que ésta se manifieste, calculadas en la aproximación armónica a partir de primeros principios. Este resultado es totalmente extensible a los otros dos compuestos de la familia de halometanos (casos $n = 1$ y $n = 2$) debido a la similitud tanto en la dinámica de las fases ergódicas, como en la estructura monoclinica, como en el número de moléculas por celda unidad así como en el mismo calor específico cuyo *scaling* provoca que los datos de los 3 compuestos superpongan de manera casi perfecta (inset de la figura 3.7). El efecto del desorden en estos dos compuestos se vuelve más relevante provocando corrimientos y apilamiento de modos ópticos a baja energía y por lo tanto aumentando la intensidad del pico bosónico ya existente tanto en la VDOS y, consecuentemente en el calor específico. Por otro lado, para conectar este resultado con la dinámica de las fases ergódicas, esperamos que por encima de la temperatura T_g la dinámica vibracional roto-translacional encontrada quede remanente aportando mecanismos para las reorientaciones moleculares acopladas con los fonones de baja energía.

Finalmente, para la región de muy baja temperatura (por debajo de 2 K) el cálculo armónico no es capaz de reproducir la contribución de tuneleo TLS (término lineal) del calor específico experimental. Tanto la contribución TLS encontrada como el pico en C_p/T^3 observados experimentalmente se consideran como una huella dactilar vítrea de los cristales aquí estudiados.

3.5. Conclusiones

En resumen, los cristales monoclínicos de la familia $\text{CBr}_n\text{Cl}_{4-n}$ con $n = 0, 1, 2$ presentan un comportamiento parecido al conocido *boson peak* de los vidrios manifestado tanto en $g(\omega)/\omega^2$ y consecuentemente en C_p/T^3 . Además, los tres compuestos presentan un término lineal C_{TLS} no nulo en el calor específico que se hace cada vez más dominante con el aumento de átomos de bromo en la molécula. Para los casos $n = 1$ y $n = 2$ se podía asociar estas anomalías vítreas a la presencia de desorden ocupacional “congelado” de los átomos de cloro de bromo. Sorprendentemente, estas características también se encuentran en el caso de referencia totalmente ordenado de CCl_4 . Se ha podido estudiar la naturaleza de las excitaciones vibracionales para el cristal CCl_4 mediante cálculos *ab initio* DFT. Los resultados para el punto Γ muestran la existencia de un gran número de modos ópticos blandos de baja energía de carácter translacional/libracional con cierto grado de cooperatividad. El cálculo extendido hasta los límites de la ZB permite observar las dispersiones fonónicas del cristal donde se detectan solapamientos en energía entre las ramas acústicas cerca de los límites de la ZB y las ramas ópticas de mas baja energía (entre 2 y 3 meV). Aún así, el pico bosónico parece estar dominado mayoritariamente por el conjunto de modos ópticos blandos. Esto queda confirmado totalmente con el cálculo del calor específico a partir de la VDOS obtenida por DFT donde se observa que el pico en C_p/T^3 contiene mayor contribución de los ópticos que aparecen por encima de 3 meV que del solapamiento acústicos-ópticos en los límites de la ZB. Todos estos cálculos se han repetido considerando una distribución isotópica de ^{37}Cl con proporción natural (1 átomo de ^{37}Cl y 3 átomos de ^{35}Cl en cada molécula CCl_4). El efecto general es un corrimiento de todas las ramas de baja energía (acústicos y ópticos) hacia energías ligeramente inferiores sin modificar el comportamiento cualitativo observado en el caso puro. Estos resultados contradicen algunas propuestas [26] que sugieren que el origen del exceso en VDOS en vidrios proviene directamente de distorsiones de la primera singularidad de van Hove del homólogo cristal provocado únicamente por excitaciones acústicas transversales.

Bibliografía

- [1] P. G. Debenedetti and F. H. Stillinger, “Supercooled liquids and the glass transition,” *Nature*, vol. 410, no. 6825, p. 259, 2001.
- [2] A. Cavagna, “Supercooled liquids for pedestrians,” *Physics Reports*, vol. 476, no. 4-6, pp. 51–124, 2009.
- [3] J. N. Sherwood, *The Plastically Crystalline State: Orientationally-Disordered Crystals*. A Wiley-Interscience publication, Wiley, New York, 1979.
- [4] K. Binder and W. Kob, *Glassy Materials and Disordered Solids: An Introduction to Their Statistical Mechanics*. World Scientific Publishing Company, Singapore, 2005.
- [5] W. A. Phillips, *Amorphous Solids: Low-Temperature Properties. Topics in Current Physics*, vol. 24. Springer, Berlin, 1981.
- [6] R. C. Zeller and R. O. Pohl, “Thermal Conductivity and Specific Heat of Noncrystalline Solids,” *Physical Review B*, vol. 4, pp. 2029–2041, 1971.
- [7] W. A. Phillips, “Tunneling states in amorphous solids,” *Journal of Low Temperature Physics*, vol. 7, no. 3-4, pp. 351–360, 1972.
- [8] P. W. Anderson, B. I. Halperin, and C. M. Varma, “Anomalous low-temperature thermal properties of glasses and spin glasses,” *Philosophical Magazine*, vol. 25, no. 1, pp. 1–9, 1972.
- [9] K. Knorr and A. Loidl, “X-ray diffraction on $(\text{KBr})_{1-x}(\text{KCN})_x$ mixed crystals,” *Physical Review B*, vol. 31, no. 8, p. 5387, 1985.
- [10] J. J. De Yoreo, W. Knaak, M. Meissner, and R. O. Pohl, “Low-temperature properties of crystalline $(\text{KBr})_{1-x}(\text{KCN})_x$: A model glass,” *Physical Review B*, vol. 34, no. 12, p. 8828, 1986.
- [11] U. T. Höchli, K. Knorr, and A. Loidl, “Orientational glasses,” *Advances in Physics*, vol. 39, no. 5, pp. 405–615, 1990.

- [12] S. K. Watson, “Tunneling states in crystals with large random strains,” *Physical Review Letters*, vol. 75, no. 10, pp. 1965–1968, 1995.
- [13] E. Bonjour, R. Calemczuk, R. Lagnier, and B. Salce, “Low temperature thermal properties of cyclohexanol: a glassy crystal system,” *Le Journal de Physique Colloques*, vol. 42, no. C6, pp. C6–63, 1981.
- [14] M. A. Ramos, S. Vieira, F. J. Bermejo, J. Dawidowski, H. E. Fischer, H. Schöber, M. A. González, C. K. Loong, and D. L. Price, “Quantitative assessment of the effects of orientational and positional disorder on glassy dynamics,” *Physical Review Letters*, vol. 78, no. 1, p. 82, 1997.
- [15] C. Talón, M. A. Ramos, and S. Vieira, “Low-temperature specific heat of amorphous, orientational glass, and crystal phases of ethanol,” *Physical Review B*, vol. 66, no. 1, p. 012201, 2002.
- [16] G. A. Vdovichenko, A. I. Krivchikov, O. Korolyuk, J. Ll. Tamarit, L. C. Pardo, M. Rovira-Esteva, F. J. Bermejo, M. Hassaine, and M. A. Ramos, “Thermal properties of halogen-ethane glassy crystals: Effects of orientational disorder and the role of internal molecular degrees of freedom,” *The Journal of chemical physics*, vol. 143, no. 8, p. 084510, 2015.
- [17] A. Vispa, M. Romanini, M. A. Ramos, L. C. Pardo, F. J. Bermejo, M. Hassaine, A. I. Krivchikov, J. W. Taylor, and J. Ll. Tamarit, “Thermodynamic and kinetic fragility of freon 113: The most fragile plastic crystal,” *Physical Review Letters*, vol. 118, no. 10, p. 105701, 2017.
- [18] J. C. Lasjaunias, Y. Calvayrac, and H. Yang, “Investigation of elementary excitations in AlCuFe quasicrystals by means of low-temperature specific heat,” *Journal de Physique I*, vol. 7, no. 8, pp. 959–976, 1997.
- [19] R. O. Pohl, X. Liu, and E. Thompson, “Low-temperature thermal conductivity and acoustic attenuation in amorphous solids,” *Reviews of Modern Physics*, vol. 74, no. 4, p. 991, 2002.
- [20] G. Reményi, S. Sahling, K. Biljaković, D. Starešinić, J.-C. Lasjaunias, J.-E. Lorenzo, P. Monceau, and A. Cano, “Incommensurate systems as model com-

- pounds for disorder revealing low-temperature glasslike behavior,” *Physical Review Letters*, vol. 114, no. 19, p. 195502, 2015.
- [21] J. F. Gebbia, M. Ramos, D. Szewczyk, A. Jezowski, A. I. Krivchikov, Y. V. Horbatenko, T. Guidi, F. J. Bermejo, and J. Ll. Tamarit, “Glassy anomalies in the low-temperature thermal properties of a minimally disordered crystalline solid,” *Physical Review Letters*, vol. 119, no. 21, p. 215506, 2017.
- [22] M. Romanini, P. Negrier, J. Ll. Tamarit, S. Capaccioli, M. Barrio, L. C. Pardo, and D. Mondieig, “Emergence of glassy-like dynamics in an orientationally ordered phase,” *Physical Review B*, vol. 85, no. 13, p. 134201, 2012.
- [23] H. Shintani and H. Tanaka, “Universal link between the boson peak and transverse phonons in glass,” *Nature materials*, vol. 7, no. 11, p. 870, 2008.
- [24] W. Schirmacher, “Thermal conductivity of glassy materials and the “boson peak”,” *EPL (Europhysics Letters)*, vol. 73, no. 6, p. 892, 2006.
- [25] L. Zhang, J. Zheng, Y. Wang, L. Zhang, Z. Jin, L. Hong, Y. Wang, and J. Zhang, “Experimental studies of vibrational modes in a two-dimensional amorphous solid,” *Nature communications*, vol. 8, no. 1, p. 67, 2017.
- [26] A. I. Chumakov, G. Monaco, A. Monaco, W. Crichton, A. Bosak, R. Rüffer, A. Meyer, F. Kargl, L. Comez, D. Fioretto, *et al.*, “Equivalence of the boson peak in glasses to the transverse acoustic van hove singularity in crystals,” *Physical Review Letters*, vol. 106, no. 22, p. 225501, 2011.
- [27] B. Rufflé, G. Guimbretiere, E. Courtens, R. Vacher, and G. Monaco, “Glass-specific behavior in the damping of acousticlike vibrations,” *Physical Review Letters*, vol. 96, no. 4, p. 045502, 2006.
- [28] V. G. Karpov, M. I. Klinger, F. N. Ignati’ev, and Z. h. Eksp, “Teor. Fiz. 84, 760 [Sov. Phys,” *JETP*, vol. 57, p. 439 (1983)], 1983.
- [29] U. Buchenau, Y. M. Galperin, V. L. Gurevich, D. A. Parshin, M. A. Ramos, and H. R. Schober, “Interaction of soft modes and sound waves in glasses,” *Physical Review B*, vol. 46, no. 5, p. 2798, 1992.

- [30] D. A. Parshin, “Interactions of soft atomic potentials and universality of low-temperature properties of glasses,” *Physical Review B*, vol. 49, no. 14, p. 9400, 1994.
- [31] M. A. Ramos and U. Buchenau, *Tunneling Systems in Amorphous and Crystalline Solids*, ch. 9, pp. 527–569. Springer, Berlin, 1998.
- [32] T. Ohta, O. Yamamuro, and T. Matsuo, “Heat capacities and phase transitions of CBrCl_3 and CBr_2Cl_2 ,” *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 99, no. 8, pp. 2403–2407, 1995.
- [33] J. Ll. Tamarit, M. Barrio, L. C. Pardo, P. Negrier, and D. Mondieig, “High-pressure properties inferred from normal-pressure properties,” *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 20, no. 24, p. 244110, 2008.
- [34] M. Zuriaga, L. C. Pardo, P. Lunkenheimer, J. Ll. Tamarit, N. Veglio, M. Barrio, F. J. Bermejo, and A. Loidl, “New microscopic mechanism for secondary relaxation in glasses,” *Physical Review Letters*, vol. 103, no. 7, p. 075701, 2009.
- [35] M. J. Zuriaga, S. C. Perez, L. C. Pardo, and J. Ll. Tamarit, “Dynamic heterogeneity in the glass-like monoclinic phases of $\text{CBr}_n\text{Cl}_{4-n}$, $n = 0, 1, 2$,” *The Journal of chemical physics*, vol. 137, no. 5, p. 054506, 2012.
- [36] M. Barrio, J. Ll. Tamarit, P. Negrier, L. C. Pardo, N. Veglio, and D. Mondieig, “Polymorphism of CBr_2Cl_2 ,” *New Journal of Chemistry*, vol. 32, no. 2, pp. 232–239, 2008.
- [37] N. B. Caballero, M. Zuriaga, J. Ll. Tamarit, and P. Serra, “Dynamic heterogeneity in an orientational glass,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 147, no. 18, p. 184501, 2017.
- [38] B. Parat, L. C. Pardo, M. Barrio, J. Ll. Tamarit, P. Negrier, J. Salud, D. O. López, and D. Mondieig, “Polymorphism of CBrCl_3 ,” *Chemistry of materials*, vol. 17, no. 13, pp. 3359–3365, 2005.

- [39] J. F. G. Hicks, J. G. Hooley, and C. C. Stephenson, "The heat capacity of carbon tetrachloride from 15 to 300° k. the heats of transition and of fusion. the entropy from thermal measurements compared with the entropy from molecular data," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 66, no. 7, pp. 1064–1067, 1944.
- [40] M. Zuriaga, M. Carignano, and P. Serra, "Rotational relaxation characteristics of the monoclinic phase of CCl_4 ," *The Journal of chemical physics*, vol. 135, no. 4, p. 044504, 2011.
- [41] N. B. Caballero, M. Zuriaga, M. Carignano, and P. Serra, "Dynamic heterogeneity in the monoclinic phase of CCl_4 ," *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 120, no. 4, pp. 860–865, 2016.
- [42] A. I. Krivchikov, G. A. Vdovichenko, O. Korolyuk, F. J. Bermejo, L. C. Pardo, J. Ll. Tamarit, A. Jezowski, and D. Szewczyk, "Effects of site-occupation disorder on the low-temperature thermal conductivity of molecular crystals," *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 407, pp. 141–148, 2015.
- [43] E. Pérez-Enciso and M. A. Ramos, "Low-temperature calorimetry on molecular glasses and crystals," *Thermochimica Acta*, vol. 461, no. 1-2, pp. 50–56, 2007.
- [44] T. Pérez-Castañeda, J. Azpeitia, J. Hanko, A. Fente, H. Suderow, and M. A. Ramos, "Low-temperature specific heat of graphite and CeSb_2 : Validation of a quasi-adiabatic continuous method," *Journal of Low Temperature Physics*, vol. 173, no. 1-2, pp. 4–20, 2013.
- [45] D. Colognesi, M. Celli, F. Cilloco, R. J. Newport, S. Parker, V. Rossi-Albertini, F. Sacchetti, J. Tomkinson, and M. Zoppi, "Tosca neutron spectrometer: the final configuration," *Applied Physics A*, vol. 74, no. 1, pp. s64–s66, 2002.
- [46] "STFC, ISIS Muon and Neutron Source: TOSCA neutron spectrometer." Disponible online en <https://www.isis.stfc.ac.uk/Pages/Tosca.aspx>.

- [47] R. S. Pinna, S. Rudić, S. F. Parker, J. Armstrong, M. Zanetti, G. Škoro, S. P. Waller, D. Zacek, C. A. Smith, M. J. Capstick, D. J. McPhail, D. E. Pooley, G. D. Howells, G. Gorini, and F. Fernandez-Alonso, “The neutron guide upgrade of the toska spectrometer,” *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, vol. 896, pp. 68 – 74, 2018.
- [48] “STFC, ISIS Muon and Neutron Source: MARI neutron spectrometer.” Disponible online en <https://www.isis.stfc.ac.uk/Pages/mari.aspx>.
- [49] O. Arnold, J. Bilheux, J. Borreguero, A. Buts, S. Campbell, L. Chapon, M. Doucet, N. Draper, R. Ferraz Leal, M. Gigg, V. Lynch, A. Markvardsen, D. Mikkelsen, R. Mikkelsen, R. Miller, K. Palmen, P. Parker, G. Passos, T. Perring, P. Peterson, S. Ren, M. Reuter, A. Savici, J. Taylor, R. Taylor, R. Tolchenov, W. Zhou, and J. Zikovsky, “Mantid—data analysis and visualization package for neutron scattering and μ -sr experiments,” *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, vol. 764, pp. 156–166, 2014.
- [50] “Mantid: *ComputeIncoherentDOS v1* algorithm.” Disponible online en <https://docs.mantidproject.org/nightly/algorithms/ComputeIncoherentDOS-v1.html#id1>.
- [51] S. J. Clark, M. D. Segall, C. J. Pickard, P. J. Hasnip, M. J. Probert, K. Refson, and M. C. Payne, “First principles methods using CASTEP,” *Z. Kristall.*, vol. 220, pp. 567–570, 2005.
- [52] H. J. Monkhorst and J. D. Pack, “Special points for Brillouin-zone integrations,” *Phys. Rev. B*, vol. 13, pp. 5188–5192, 1976.
- [53] W. Kohn and L. J. Sham, “Self-consistent equations including exchange and correlation effects,” *Phys. Rev.*, vol. 140, pp. A1133–A1138, 1965.
- [54] S. Grimme, “Semiempirical GGA-type density functional constructed with a long-range dispersion correction,” *J. Comput. Chem.*, vol. 27, p. 1787, 2006.

- [55] K. Refson, P. R. Tulip, and S. J. Clark, “Variational density-functional perturbation theory for dielectrics and lattice dynamics,” *Phys. Rev. B*, vol. 73, p. 155114, 2006.
- [56] D. C. A. Xavier Gonze, J.-C. Charlier and M. P. Teter, “Interatomic force constants from first principles: The case of alpha-quartz,” *Physical Review B*, vol. 50, pp. 13035–13038, 1994.
- [57] T. Atake and H. Chihara, “Heat capacity of solid carbon tetrachloride from 3 to 50 K,” *The Journal of Chemical Thermodynamics*, vol. 3, no. 1, pp. 51–60, 1971.
- [58] M. L. Bagastkii and V. G. Manzhelii, “Heat capacity of solid ccl_4 (crystal lattice vibration and molecular libration effects on solid carbon tetrachloride heat capacity at 0–20 and 200–230 k),” *Ukrainskii Fizichnii Zhurnal*, vol. 16, pp. 1087–1093, 1971.
- [59] M. A. Ramos, “Are the calorimetric and elastic debye temperatures of glasses really different?,” *Philosophical Magazine*, vol. 84, no. 13-16, pp. 1313–1321, 2004.
- [60] C. Talón, Q. W. Zou, M. A. Ramos, R. Villar, and S. Vieira, “Low-temperature specific heat and thermal conductivity of glycerol,” *Physical Review B*, vol. 65, p. 012203, 2001.
- [61] A. I. Chumakov, A. Bosak, and R. Rüffer, “Contribution of acoustic modes to the density of vibrational states measured by inelastic scattering techniques,” *Physical Review B*, vol. 80, no. 9, p. 094303, 2009.
- [62] G. Carini Jr, G. Carini, D. Cosio, G. D’Angelo, and F. Rossi, “Low temperature heat capacity of permanently densified SiO_2 glasses,” *Philosophical Magazine*, vol. 96, no. 7-9, pp. 761–773, 2016.
- [63] M. Moratalla, J. F. Gebbia, M. A. Ramos, L. C. Pardo, S. Mukhopadhyay, S. Rudić, F. Fernandez-Alonso, F. J. Bermejo, and J. Ll. Tamarit, “Emergence of glassy features in halomethane crystals,” *Physical Review B*, vol. 99, p. 024301, 2019.

Capítulo 4

Calor específico anómalo a bajas temperaturas del tiofeno normal y deuterado

4.1. Introducción

Los sólidos amorfos, como los vidrios estructurales SG, presentan una serie de características propias que difieren de las encontradas para los sólidos cristalinos [1, 2]. Una de las características más importantes que suelen presentar los vidrios es el llamado *boson peak* BP encontrado en el calor específico a bajas temperaturas, típicamente por debajo de 20 K. Esta característica es considerada como una de las anomalías universales de los vidrios, compartiendo esta universalidad con la presencia de una contribución *Two-Level System* TLS en el calor específico y el *plateau* típico en la conductividad térmica en la región de temperatura donde emerge el BP [3–5]. La existencia de estas anomalías está fuertemente ligada a las distorsiones de la red provocada por la presencia de desorden estructural y orientacional en el material. El estudio de otros sistemas desordenados ha mostrado a lo largo de los últimos 50 años que esta universalidad se extiende también a materiales cuyo desorden tiene menos grados de libertad que el de los vidrios estructurales

[3, 6–8]. Un ejemplo de estos sistemas son sólidos moleculares que preservan un cierto orden traslacional de la red de Bravais subyacente pero que presentan cierta libertad en movimientos rotacionales de las moléculas alrededor de sus centros de masas. Estas fases, conocidas como fases orientacionalmente desordenadas o plásticas [9], pueden ser subenfriadas hasta el punto en que los movimientos rotacionales queden “congelados” y las orientaciones de las moléculas se detengan en direcciones aleatorias y por lo tanto obteniendo un vidrio orientacional OG. Aunque estos sistemas mantienen el orden traslacional, el desorden orientacional presente es suficiente para que se manifiesten las anomalías universales presentadas.

Generalmente, estas anomalías se describen como desviaciones del modelo teórico de Debye de los cristales ordenados en el que se espera a bajas temperaturas una dependencia del calor específico $C_p \sim T^3$. En representación reducida a este modelo, C_p/T^3 en función de T , la anomalía BP se evidencia como un pico ancho por encima del nivel horizontal de Debye. Es bien conocido que este pico está relacionado con un exceso de estados vibracionales manifestado también como un pico en la densidad de estados vibracional VDOS reducida al modelo de Debye $g(\omega)/\omega^2$ en función de ω , cuyo máximo se encuentra en un rango de bajas frecuencias de 2 – 5 meV (frecuencias del orden del THz). A pesar de que se han presentado muchos modelos distintos que predicen la presencia del BP, todos ellos asumiendo que el sistema debe ser desordenado, el origen microscópico aún se encuentra en fase de debate.

El objetivo del estudio que se presenta en este capítulo responde a la necesidad de encontrar una universalidad en el origen de la anomalía BP existentes en los vidrios SG y OG pero también en cristales con desorden estadístico intrínseco “congelado” conocidos como cristales vítreos e incluso observado en algunos cristales totalmente ordenados. Para ello estudiamos el calor específico a bajas temperaturas de distintas fases sólidas del tiofeno normal C_4H_4S y deuterado C_4D_4S . Este último presenta una fase totalmente ordenada de baja temperatura que nos servirá como caso de referencia para determinar el rol del desorden en el BP en las otras fases sólidas desordenadas.

El compuesto tiofeno (C_4H_4S) está formado por moléculas aromáticas planares

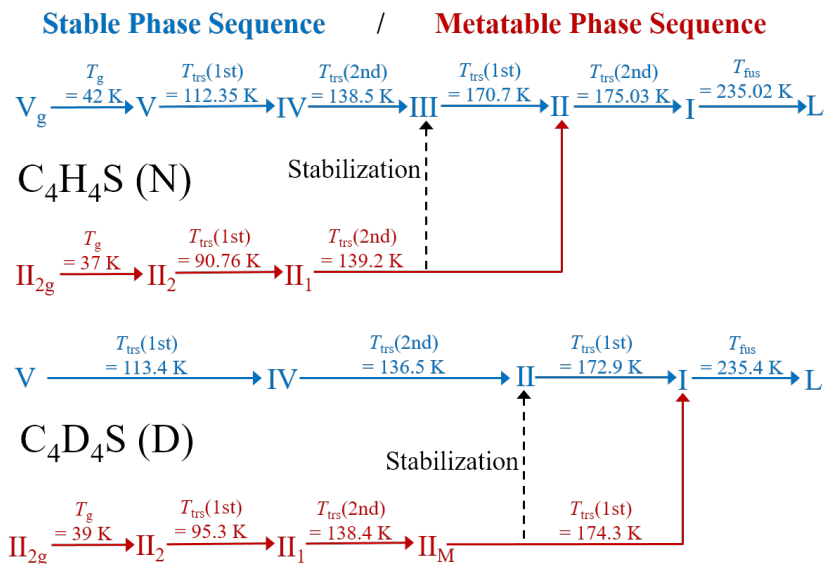


Figura 4.1: Esquema de la secuencia de fases estables (azul) y metaestables (rojo) del tiofeno normal (N) y deuterado (D) con los valores de las temperaturas de las transiciones en calentamiento. La secuencia de fases en enfriamiento es siempre metaestable: $L \rightarrow I \rightarrow II \rightarrow II_1 \rightarrow II_2 \rightarrow II_{2g}$. La secuencia de fases estables se activa por medio de un proceso de recocido desde la fase II metaestable. La fase V_g es el estado vítreo de la fase desordenada V del tiofeno normal mientras que el tiofeno deuterado presenta una fase V totalmente ordenada.

y heterocíclicas que consisten en anillos de 5 miembros formados por 4 átomos de carbono (con 1 átomo de H enlazado a cada uno de ellos) enlazados cíclicamente con 1 átomo de azufre S que muestra la dirección del dipolo molecular (molécula representada en la figura 4.3 (a)). Esta geometría cíclica proporciona un pseudo-eje de simetría de quinto orden perpendicular al plano de la molécula. El tiofeno deuterado (C_4D_4S) corresponde a estas mismas moléculas donde los átomos de hidrógeno (H) se sustituyen por el isótopo deuterio (D) y por lo tanto mantiene la misma simetría molecular.

Las secuencias de fases estables y metaestables son muy similares para ambos materiales (normal y deuterado) y están representadas en los esquemas de la figura 4.1. Durante el enfriamiento desde la fase líquida (L), el tiofeno transforma a una

fase ortorrómbica orientacionalmente desordenada (I) con grupo espacial $Cmca$ [10, 11]. Seguidamente, desde la fase I el tiofeno transita por dos fases intermedias (II y II_1) metaestables hasta llegar, finalmente, a la fase II_2 que se mantiene metaestable hasta muy bajas temperaturas [12, 13]. Desde la fase II_2 , calentando se produce una transición reversible de primer orden $II_2 \rightarrow II_1$ seguida de una de segundo orden $II_1 \rightarrow II_M$. La secuencia de fases estables se activa por medio de un proceso de recocido de la fase metaestable II_M , a 160 K aproximadamente, con transiciones $II_M \rightarrow III$ y $II_M \rightarrow II$ para el compuesto normal y deuterado, respectivamente. Enfriando la fase estable obtenida se encuentran la fase IV seguida de la fase V, ambas con transiciones reversibles. La fase III estable presenta una estructura ortorrómbica con grupo espacial $Pnma$, la fase IV corresponde a una superestructura incommensurable de la fase III con grupo espacial $Pbnm$ y la fase V es una superestructura de la fase III con el parámetro de red a duplicado.

La fase I es orientacionalmente desordenada y presenta 20 orientaciones moleculares distintas y equiprobables mientras que la fase metaestable II (así como las fases II_1 y II_2) y la fase III manifiestan 10, tanto en el caso normal como el deuterado. Las fases de interés de este estudio son las de baja temperatura (II_2 y V) ya que son dos fases candidatas para estudiar las posibles anomalías de baja temperatura típicas de los vidrios. Por un lado, tanto el tiofeno normal como el tiofeno deuterado presentan, dentro de la secuencia de fases metaestable, una temperatura de transición vítrea a 36,9 K (39,1 K para el deuterado) en el que se rompe la ergodicidad del desorden orientacional de la fase II_2 [13–15]. Sin embargo, la mayor diferencia se da en la fase V de baja temperatura. La fase V de C_4H_4S mantiene el desorden orientacional de la fase III, dando lugar a una transición vítrea $V \rightarrow V_g$ a $T_g = 41,7$ K, con el estado OG resultante [13]. Contrariamente, el tiofeno deuterado presenta una fase V totalmente ordenada (traslacional y orientacionalmente) [12].

A pesar de que la dinámica orientacional de la fase desordenada V de C_4H_4S ha sido confirmada mediante estudios de espectroscopía dieléctrica [16], la conductividad térmica a baja temperatura de esta fase no presenta la anomalía típica de los vidrios en forma de *plateau* sino que la dependencia en temperatura encontrada es típica de los cristales ordenados [17, 18]. Por esta razón, se ha medido experimen-

talmente el calor específico de las fases de baja temperatura del tiofeno normal y deuterado para confirmar (o descartar) la existencia de las otras anomalías universales de los vidrios: BP y TLS. Además, el estudio se ha reforzado con simulaciones de dinámica molecular *ab initio* (AIMD) basados en DFT para obtener la densidad de estados vibracional VDOS teniendo en cuenta la anarmonicidad del sistema y así comparar el calor específico calculado con los datos experimentales. Los resultados muestran la existencia de un pico de tipo BP (incluso en el caso totalmente ordenado) aunque, a pesar del estado vítreo, no se observa contribución TLS en el rango de temperatura estudiado.

4.2. Métodos experimentales y computacionales

Las medidas del calor específico del tiofeno que se presetan en este capítulo se han llevado a cabo en colaboración con el centro *Research Center for Thermal and Entropic Science* de la Universidad de Osaka en Toyonaka, Japón.

Estas medidas se han realizado en el rango de temperaturas 1 – 300 K. La zona de bajas temperaturas (1 – 20 K) se ha obtenido, para las fases metaestables y estables de $\text{C}_4\text{H}_4\text{S}$ y $\text{C}_4\text{D}_4\text{S}$, con el uso de un calorímetro PPMS de *Quantum Design*, que usa un sistema de medida basado en el método de relajación térmica descrito en la subsección 2.1.3. Las masas de las muestras han sido 17.2017 mg y 20.3136 mg para el tiofeno normal y deuterado, respectivamente. Por métodos de calorimetría adiabática se ha obtenido el calor específico desde 10 K hasta 300 K con el fin de observar las transiciones de fase del tiofeno deuterado (0.31618 g). Los datos experimentales se han obtenido con resolución experimental de 0,3 % con el método de relajación y 0,2 % con el calorímetro adiabático.

Los cálculos *ab initio* DFT se han realizado mediante el uso del *software* VASP [19] con el fin de obtener la densidad de estados vibracional VDOS de la fase V ordenada del tiofeno deuterado. Las funciones de onda han sido representadas en una base de ondas planas truncada a 650 eV con una discretización del espacio recíproco obtenida mediante un muestreo Monkhorst-Pack de $4 \times 6 \times 4$ [20]. Los cálculos se han basado en el funcional de intercambio y correlación XC de tipo PBEsol con correcciones de dispersión capturadas con el método de Grimme DFT-D3 [21].

La red usada se corresponde con la fase V ordenada de C_4D_4S cuyos parámetros de red han sido optimizados por medio de la relajación de la geometría a temperatura cero. Para obtener la densidad de estados vibracional $g(\omega)$ incluyendo los efectos anarmónicos del sistema se han realizado cálculos *ab initio* de dinámica molecular, AIMD, de ~ 100 ps, a temperatura fija de 100 K y para el volumen de equilibrio correspondiente. La densidad de estados vibracional se obtiene por medio de la transformada de Fourier de la función de autocorrelación de velocidades $\langle \mathbf{v}(t) \cdot \mathbf{v}(0) \rangle$ [22]. Las simulaciones AIMD se han realizado teniendo en cuenta una supercelda $2 \times 2 \times 2$ con 576 átomos.

4.3. Resultados y discusión

En esta sección se presentan los resultados experimentales del calor específico obtenidos por calorimetría para las muestras de tiofeno normal y deuterado. Seguidamente, se conectan estos datos con los obtenidos de las simulaciones AIMD para el caso de referencia ordenado de C_4D_4S realizados con VASP.

Las figuras 4.2 (a) y (b) muestran el calor específico en función de la temperatura de los compuestos C_4H_4S y C_4D_4S , respectivamente, con el fin de observar todas las transiciones de las secuencias de fases estables y metaestables. Se ha observado la secuencia de fases (estable y metaestable) representada en el esquema de la figura 4.1 junto con las transición vítreas $II_g \rightarrow II_2$ para ambos compuestos y $V_g \rightarrow V_2$ para el tiofeno normal. La región de interés en este estudio es la de baja temperatura (por debajo de 25 K) en el que potencialmente se pueden observar las anomalías típicas presentes en el estado vítreo. La figura 4.3 (a) muestra el calor específico experimental de C_4H_4S y C_4D_4S de las fases II_2 y V en la región de temperaturas 1 – 25 K en representación reducida al modelo de Debye, C_p/T^3 , en función de la temperatura. En esta representación cualquier desviación respecto el nivel de Debye ($C_p \approx T^3$) queda evidenciada a simple vista. Independientemente de si se trata del compuesto normal o deuterado, o de si la fase medida es metaestable, estable, ordenada o desordenada, se observa un pico de tipo BP en C_p/T^3 .

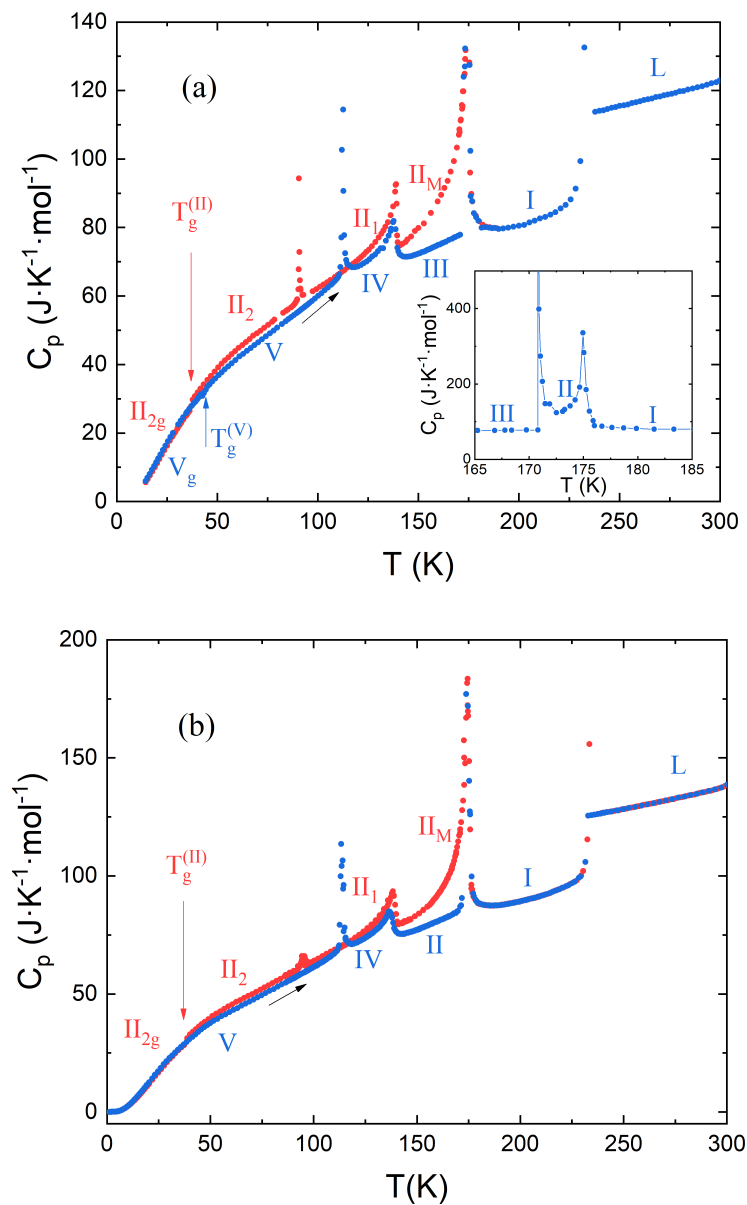


Figura 4.2: Calor específico experimental C_p en función de la temperatura T del tiofeno: (a) normal (datos extraídos de [13]) y (b) deuterado. Secuencia estable (azul) y metaestable (rojo) en calentamiento desde la fase V y II_{2g} , respectivamente. *Inset* del panel (a): ampliación de la región 165 – 186 K.

La aproximación más aceptada para describir el calor específico $C_p(T)$ a bajas temperaturas (por debajo de la temperatura del máximo del pico T_{max}) corresponde a una función polinómica expresada como:

$$C_p(T) = C_1T + C_3T^3 + C_5T^5 + C_7T^7 + \dots \quad (4.1)$$

donde C_1 , C_3 y C_5 representan las contribuciones incluidas en el modelo *soft-potential model* (SPM): *Two-Level System* (TLS) [23, 24], Debye y modos blandos cuasi-localizados que contribuyen al BP, respectivamente. El término C_7 tiene en cuenta otras características de alta temperatura [25]. En el rango de temperaturas estudiado, los términos de orden superior se consideran despreciables.

La ecuación 4.1 se ha usado como función de ajuste en la representación C_p/T en función de T^2 de los datos experimentales (figura 4.3(c)) con el fin de determinar los coeficientes del modelo. Los valores numéricos encontrados se representan en la tabla 4.1. El ajuste realizado confirma la ausencia de la característica más común de los vidrios, el término lineal en C_p a bajas temperaturas ($C_1 = 0$) relacionado con la contribución TLS, tanto en las fases orientacionalmente desordenadas (vitrificadas) de baja temperatura del tiofeno como la fase totalmente ordenada V del tiofeno deuterado. En la tabla 4.1 se incluyen también los valores de la temperatura de los máximos del pico en C_p/T^3 así como las temperaturas de Debye Θ_D calculadas a partir del coeficiente C_3 mediante el uso de la relación $\Theta_D = 12\pi^4 R/5C_3$.

A pesar de la ausencia de TLS del sistema, las fases metaestables II_{2g} orientacionalmente desordenadas presentan, tanto para el tiofeno normal como el deuterado, un pico de tipo BP con máximos a temperaturas similares $T_{max} = 8,4 - 8,5$ K. Esta similitud también ha sido encontrada en la fase V de ambos compuestos con $T_{max} = 10,0$ K y con intensidades semejantes a la de las respectivas fases II_{2g} . *A priori*, la fase V del tiofeno deuterado es totalmente ordenada y este pico podría estar relacionado con la primera singularidad de van Hove de la VDOS [4]. Sin embargo, como analizamos más adelante, este exceso no cumple las características adecuadas para considerar esta hipótesis correcta.

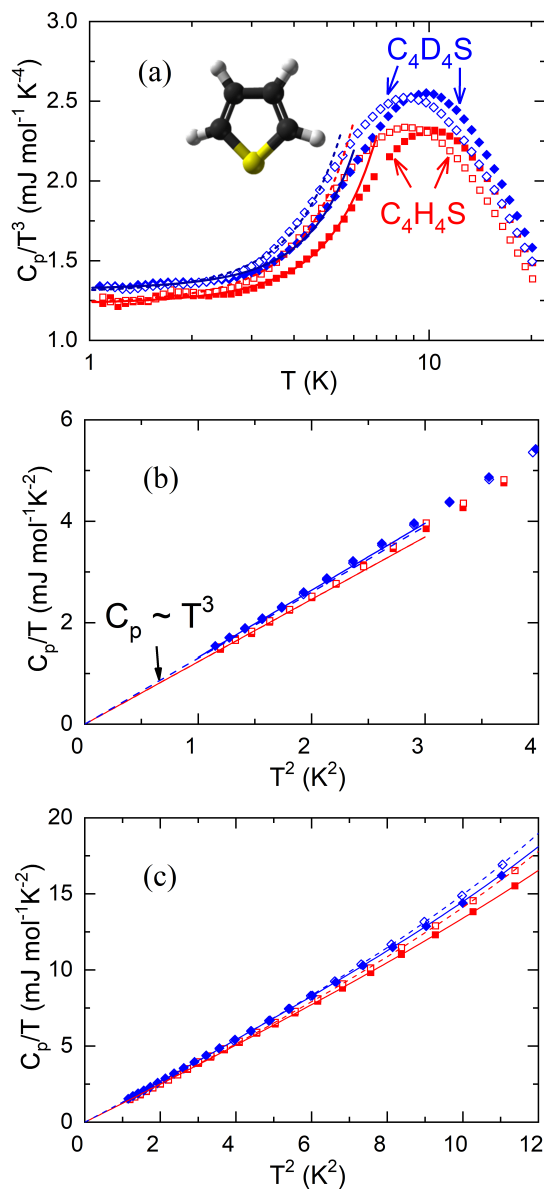


Figura 4.3: (a) Datos experimentales de calor específico reducido, C_p/T^3 , del tiofeno normal (cuadrados rojos) y deuterado (diamantes azules) medidos en las fases de baja temperatura: metaestable (fase II₂, símbolos vacíos) y estable (fase V, símbolos llenos). (b) y (c) Representación C_p/T en función de T^2 de los datos experimentales. Las líneas (continuas y discontinuas) representan los ajustes correspondientes a cada fase de baja temperatura medida: (b) ajustes usando modelo de Debye. (a) y (c) ajustes usando la ecuación 4.1.

Los cristales perfectamente ordenados, como los criocristales atómicos, pueden presentar en la densidad de estados vibracional desviaciones del comportamiento de Debye debido a que las ramas de dispersión acústicas se ven aplanadas en el límite de la zona de Brillouin [26]. Este aplanamiento provoca la aparición de singularidades de van Hove, la primera de las cuales está relacionada con las ondas acústicas de polarización transversal. Consecuentemente, esto se ve reflejado también como un pico en C_p/T^3 ligeramente por encima del nivel teórico de Debye, y por lo tanto con la posibilidad de un término C_5 no nulo.

Tabla 4.1: Valores de los coeficientes del calor específico C_p de la ecuación 4.1 del ajuste de C_p/T en función de T^2 para las fases de bajas temperatura medidas. T_{max} es la temperatura máxima del pico en C_p/T^3 y Θ_D representa la temperatura de Debye directamente obtenida a partir del coeficiente C_3 de la expresión 4.1. El tipo (N) o (D) denota el compuesto tiofeno normal o deuterado, respectivamente. El subíndice g de las fases indica cuales son fases vítreas a baja temperatura.

	V_g (N)	Π_{2g} (N)	V (D)	Π_{2g} (D)
C_1 (mJ/mol·K ²)	0 ± 0.05	0 ± 0.05	0 ± 0.05	0 ± 0.05
C_3 (mJ/mol·K ⁴)	1.23 ± 0.06	1.23 ± 0.06	1.32 ± 0.06	1.30 ± 0.06
$C_5 \times 10^{-3}$ (mJ/mol·K ⁶)	9.8 ± 1	14.6 ± 2	9.9 ± 2	15.0 ± 2
$C_7 \times 10^{-5}$ (mJ/mol·K ⁸)	23.7 ± 3	48.0 ± 7	39.7 ± 7	59.9 ± 7
T_{max} (K)	10.0	8.4	10.0	8.5
Θ_D (K)	116.7	116.7	114.0	114.6

Sin embargo, para sistemas desordenados este mismo comportamiento que da lugar a un término C_5 no nulo en el calor específico no está del todo claro y, a día de hoy, estas desviaciones típicas de lo vidrios no tienen asignadas una universalidad en la causa que las provoca. Podemos encontrar distintos modelos que explican la

presencia del BP. En primer lugar, la más extendida es la que tiene una conexión directa con los sistemas ordenados, en la que el desorden provoca la distorsión en la forma de la VDOS a baja frecuencia suavizando y ablandando la singularidad de van Hove [27, 28], por lo tanto los modos que contribuyen al BP, según esta explicación, están gobernados por oscilaciones acústicas transversales [4]. Otros modelos incluyen también la presencia de modos blandos anarmónicos [29] o bien heterogeneidades en las constantes elásticas de un medio continuo [30–32].

Por otro lado, un modelo reciente desarrollado por Baggioli y Zaccone [33–35] explica de manera unificada la presencia del exceso de tipo BP tanto en sistemas desordenados como en sólidos cristalinos ordenados. El modelo propone que la existencia de un conjunto de modos ópticos de baja energía induce la aparición del BP en $g(\omega)$, tal y como sugiere el estudio experimental sobre los cristales halometanos publicado en [36]. Concretamente, el BP se ve reforzado con el primer modo óptico cuando su energía en el centro de la ZB (ω_0) se acerca a la de los modos acústicos en el límite de la ZB, mientras que si ω_0 aumenta, el BP se desvanece. Además, el modelo también explica el término lineal en el calor específico (C_1 de la ecuación 4.1) a partir de la amortiguación de las oscilaciones ópticas del material (que también puede estar ligado a efectos anarmónicos para cristales perfectamente ordenados). En general, según el modelo, si esta amortiguación es baja, el término C_1 decrece, mientras que la intensidad del BP aumenta. Este modelo teórico es principalmente fenomenológico y aporta descripciones cualitativas de las anomalías de baja temperatura del calor específico.

En el caso del tiofeno, normal o deuterado, ninguna fase de baja temperatura manifiesta la existencia del término lineal C_1 de muy bajas temperaturas. Según el modelo recién descrito, esto significa que la atenuación de los modos ópticos es despreciable para todos los casos estudiados. Sin embargo, los cálculos AIMD realizados (cuyos resultados se presentan más abajo) muestran que la fase ordenada V del tiofeno deuterado tiene un carácter anarmónico fuerte, lo que sugiere otra explicación para la ausencia del término TLS. Aún así no es posible descartar la aparición del comportamiento lineal en C_p por debajo de 1 K.

El coeficiente C_3 está relacionado con los modos acústicos en el régimen lineal en las relaciones de dispersión ($\omega = vq$), según la teoría de Debye, por lo

que también está ligado indirectamente a las propiedades elásticas del cristal. Las temperaturas de Debye, Θ_D , derivadas de este término y presentadas en la tabla 4.1 son muy parecidas entre las fases de baja temperatura del tiofeno normal y deuterado. Los valores encontrados para las fases II₂ y V de C₄D₄S son ligeramente menores que los encontrados para C₄H₄S. Dado que la temperatura Θ_D es proporcional a la velocidad del sonido (principalmente determinada por la velocidad de los modos acústicos transversales, v_T), las pequeñas diferencias entre los valores obtenidos por ambas muestras pueden venir de las diferencias en sus densidades (del orden del 4 % según los datos publicados en [12, 14]) que consecuentemente se acompaña con una diferencia similar en el módulo de cizalla ($v_T^2 = \mu/\rho$). Aún más, el tiofeno deuterado tiene una masa molecular más alta que el tiofeno normal, y por lo tanto debería tener una temperatura T_{max} del máximo en C_p/T^3 más baja [36]. Sin embargo, las muestras de tiofeno normal y deuterado presentan virtualmente las mismas temperaturas T_{max} (llegando a intensidades similares) cuando se comparan las respectivas fases de baja temperatura II₂ y V, tal y como se evidencian en la figura 4.3 y en la tabla 4.1. En conclusión, las similitudes de este pico no se pueden atribuir a variaciones elásticas ocasionadas por el desorden, lo que nos lleva a deducir la existencia de fonones ópticos adicionales de energías similares a las del BP y, por lo tanto, se descarta la hipótesis inicial, previamente discutida, donde se ligaba el BP con la singularidad de van Hove del caso ordenado.

La fase V totalmente ordenada de C₄D₄S, que corresponde al caso de referencia para el estudio del rol del desorden orientacional en las anomalías de baja temperatura del calor específico, ha sido estudiada también por medio de simulaciones *ab initio* de dinámica molecular (AIMD) basados en la teoría del funcional de la densidad (DFT) usando el código de VASP. Las simulaciones se han realizado a temperatura fija de 100 K con tiempos de hasta ~ 100 ps para el volumen de equilibrio. El objetivo del cálculo ha sido obtener la densidad de estados vibracional $g(\omega)$ teniendo en cuenta la anarmonicidad del sistema [22], que ha sido calculada a partir de la transformada de Fourier de la función de autocorrelación de velocidades $\langle \mathbf{v}(t) \cdot \mathbf{v}(0) \rangle$. La figura 4.4 (a) muestra el espectro $g(\omega)$ en función de la frecuencia de vibración ω en la región de baja frecuencia (0 – 25 meV). La figu-

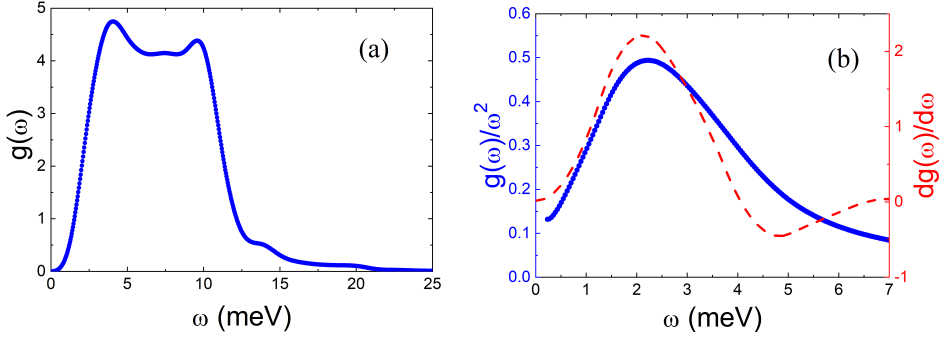


Figura 4.4: (a) Densidad de estados vibracional $g(\omega)$ de la región de baja energía de la fase ordenada V de C_4D_4S obtenida por métodos AIMD. (b) Representación reducida $g(\omega)/\omega^2$ (azul) y derivada $dg(\omega)/d\omega$ en función ω (línea discontinua roja).

ra 4.4 (b) muestra los resultados en representación reducida al modelo de Debye, $g(\omega)/\omega^2$, así como la derivada del espectro (curva discontinua roja) respecto ω , $dg(\omega)/d\omega$. Observamos la existencia del exceso de modos vibracionales evidenciado como un pico en $g(\omega)/\omega^2$ a baja frecuencia (aproximadamente 2 meV), típico de los vidrios.

A partir de este resultado, se ha calculado el calor específico C_V en función de la temperatura con el uso de la ecuación 1.4 presentada en la sección 1.2. La curva C_V/T^3 resultante del cálculo AIMD está cualitativamente en concordancia con los datos experimentales. Se observa un pico de tipo BP a bajas temperaturas además de la ausencia de TLS. La temperatura del máximo del pico, sin embargo, es ligeramente inferior a la experimental (aproximadamente 7 K en lugar de 10 K). Esta diferencia cuantitativa es debida a que el cálculo corresponde al calor específico a volumen constante (C_V) y por lo tanto no tiene en cuenta la posible expansión térmica del material, a diferencia de C_p . Para comparar las dos curvas de calor específico, es necesaria una normalización de los datos representados en función de T/T_{max} . La figura 4.5 muestra los datos experimentales de calor específico del tiofeno con la correspondiente contribución del término de Debye sustraída, normalizadas al valor máximo y en función de T/T_{max} . Sobre los datos experimentales se superpone la curva correspondiente obtenida del cálculo AIMD

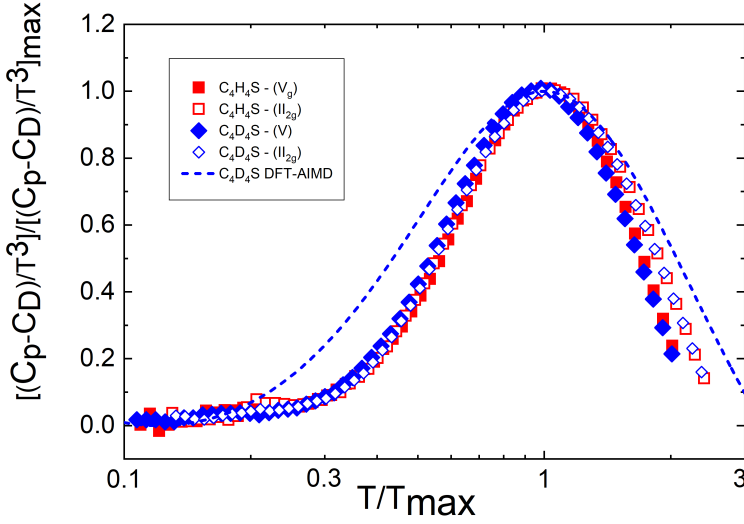


Figura 4.5: Datos de calor específico del tiofeno normal y deuterado normalizados con respecto la contribución de Debye escalado al máximo del pico, $[(C_p - C_D)/T^3]/[(C_p - C_D)/T^3]_{max}$, en función T/T_{max} . La línea discontinua azul corresponde a los valores (C_V) obtenidos del cálculo AIMD. El coeficiente C_3 de Debye se denota aquí como C_D .

para la fase V totalmente ordenada del tiofeno deuterado.

La emergencia del pico de tipo BP en fases orientacionalmente desordenadas medidas de tiofeno normal y deuterado, así como en la fase V totalmente ordenada del compuesto deuterado la asociamos, como hemos discutido previamente, a la presencia de modos ópticos de baja energía cuyo carácter es esencialmente anarmónico tal y como muestra el cálculo AIMD de la fase V. La energía asociada a estos modos de baja energía ha sido asignada a la máxima variación con la frecuencia de la VDOS, determinada como el máximo de la curva $dg(\omega)/d\omega$ (~ 2 meV) representada en la figura 4.4 (b). A su vez, esta energía coincide con el máximo del BP en $g(\omega)/\omega^2$.

Los fonones ópticos de baja energía que coinciden en rango energético con las ramas acústicas en los límites de la ZB contribuyen al BP en la VDOS y consecuentemente en C_p/T^3 sin necesidad de que el sistema deba ser desordenado con una fase vitrificada hasta bajas temperaturas. Este resultado puede extenderse a las

otras fases del tiofeno (normal y deuterado) de baja temperatura que son orientacionalmente desordenadas. El efecto general del desorden sobre el BP corresponde a un corrimiento del pico observado en el calor específico hacia temperaturas más bajas como consecuencia de un ligero ablandamiento de los modos presentes en la VDOS. Además, otra de las características anómalas universales de los vidrios, la contribución lineal en C_p , no se ha observado en ninguna de las fases del tiofeno (normal o deuterado) de baja temperatura, por lo menos en el rango de temperaturas estudiado (> 1 K). Este caso particular rompe la universalidad en los vidrios de esta anomalía.

Por último, con el fin de contextualizar y generalizar estos resultados obtenidos, la figura 4.6 recopila datos del calor específico experimental para un gran abanico de sólidos en representación $[(C_p - C_D)/T^3]/[(C_p - C_D)/T^3]_{max}$ en función de T/T_{max} entre los cuales encontramos: argón atómico [37], p -H₂ diatómico [38], cristales totalmente ordenados (glicerol [39], etanol deuterado (D-etanol) [40], tiofeno deuterado, y fases cristobalita y coesita de SiO₂ [28]), cristales moleculares débilmente desordenados (familia de halometanos CCl₄, CBrCl₃ y CBr₂Cl₂ [36]), vidrios orientacionales (D-etanol [40], tiofeno normal y deuterado, freon112 y freon113 [41, 42]), y vidrios estructurales moleculares (D-etanol [40], glicerol [39] y SiO₂ [28]). Esta figura es análoga a la figura 3.2 presentada para el estudio de la familia de halometanos en el capítulo 3, incluyendo otros compuestos de la literatura y los datos obtenidos para el tiofeno.

Podemos extraer cualitativamente un claro comportamiento universal a partir de la observación de estos sistemas tan diversos en cuanto al grado de desorden. Todos los materiales presentados manifiestan un pico que está relacionado con la naturaleza vibracional específica de cada uno. Por ejemplo, en el caso de los cristales simples de argón monoatómico o de p -H₂ la temperatura T_{max} está ligada a los modos acústicos transversales en el límite de la ZB que dan lugar a la primera singularidad de van Hove en la VDOS; por otro lado, otros cristales moleculares totalmente ordenados el máximo del pico se relaciona directamente con las contribuciones de los fonones ópticos apilados a baja energía que dan lugar al típico exceso de estados sobre el nivel de Debye. Ese mismo exceso es llamado boson peak cuando el pico se observa en vidrios estructurales, orientacionales o cristales con

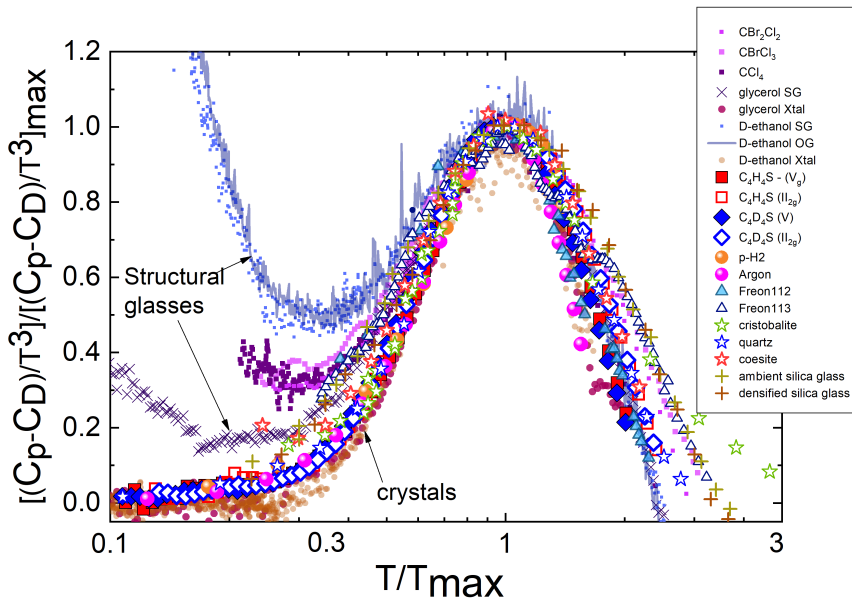


Figura 4.6: Datos de calor específico en representación $[(C_p - C_D)/T^3]/[(C_p - C_D)/T^3]_{max}$, en función T/T_{max} para diferentes materiales (especificados en la leyenda). El coeficiente C_3 de Debye se denota aquí como C_D .

desorden estadístico. Las vibraciones pueden incluso tener carácter anarmónico, como los casos recién analizados del tiofeno (normal y deuterado). Por lo tanto, el comportamiento del pico de tipo BP en todos estos sistemas es universal, pero esta universalidad se dispersa cuando hablamos del origen que lo provoca.

Por otro lado, parece romperse la universalidad en el comportamiento de C_p a muy bajas temperaturas, tanto en vidrios como en cristales, en la región dominante del término lineal C_1 (por debajo de 1-2 K). Generalmente, los vidrios (SG y OG) manifiestan una cola en C_p/T^3 que crece al decrecer la temperatura, mientras que en los cristales ordenados, el calor específico reducido se mantiene con el valor horizontal del nivel de Debye correspondiente. Sin embargo, resultados publicados del calor específico del cristal monoclinico ordenado de CCl_4 [36] manifiestan la tendencia dominante de un término lineal no nulo y, en este mismo estudio, fases orientacionalmente desordenadas del tiofeno indican que este término es ausente. Por lo que deducimos que la casuística es mucho más diversa y compleja de lo que se conoce a día de hoy.

4.4. Conclusiones

En resumen, se ha medido el calor específico de muestras de tiofeno normal y deuterado en las fases de baja temperatura (II_{2g} , metaestable, y V, estable). La fase V del tiofeno deuterado es totalmente ordenada y se presenta como caso de referencia para el rol del desorden en el comportamiento anómalo de baja temperatura, mientras que las otras tres fases medidas presentan desorden orientacional y por lo tanto forman vidrios OG. Se ha observado en todos los casos medidos la aparición de un pico en C_p/T^3 compatible con el llamado *boson peak* de los vidrios, incluso en el caso ordenado, dominado principalmente por modos ópticos de baja energía. Así mismo, las fases OG del tiofeno no han manifestado la anomalía de baja temperatura en C_p dominada por un término lineal C_1 . Este comportamiento se ha podido confirmar también por medio de cálculos AIMD basados en DFT de la fase ordenada V del tiofeno deuterado, que tiene en cuenta la anarmonicidad del sistema. La VDOS obtenida por los cálculos presenta un exceso de estados vibracionales de baja energía por encima del nivel de Debye. El cálculo del calor específico (C_V) a partir de la VDOS obtenida ha producido resultados cualitativamente concordantes con los datos experimentales de C_p . Como conclusión, los resultados apuntan a que el origen del BP en el tiofeno no tiene nada que ver con la presencia del desorden, puesto que se ha observado también en la fase V ordenada del tiofeno deuterado, sino que están relacionados con los modos ópticos de baja energía. El papel del desorden provoca ablandamientos leves de estos modos vibracionales y, como consecuencia, el pico en C_p/T^3 se ve desplazado hacia temperaturas ligeramente inferiores. Este resultado contradice la idea extendida de que el BP en vidrios tiene origen en las variaciones de la primera singularidad de van Hove de los homólogos cristalinos [27]. Por otro lado la ausencia del término lineal C_1 en las fases OG del tiofeno nos lleva a cuestionar la universalidad de esta anomalía de los vidrios. Para finalizar, la anarmonicidad del sistema no parece ser la causa de esta contribución lineal, por lo menos en el calor específico del el tiofeno, según las propuestas recientes de Zaccone y Baggioli [33–35].

Bibliografía

- [1] P. G. Debenedetti and F. H. Stillinger, “Supercooled liquids and the glass transition,” *Nature*, vol. 410, no. 6825, p. 259, 2001.
- [2] A. Cavagna, “Supercooled liquids for pedestrians,” *Physics Reports*, vol. 476, no. 4-6, pp. 51–124, 2009.
- [3] M. A. Ramos, “Are universal “anomalous” properties of glasses at low temperatures truly universal?,” *Low Temperature Physics*, vol. 46, no. 2, pp. 104–110, 2020.
- [4] H. Shintani and H. Tanaka, “Universal link between the boson peak and transverse phonons in glass,” *Nature materials*, vol. 7, no. 11, p. 870, 2008.
- [5] T. Nakayama, “Boson peak and terahertz frequency dynamics of vitreous silica,” *Reports on Progress in Physics*, vol. 65, pp. 1195–1242, aug 2002.
- [6] R. C. Zeller and R. O. Pohl, “Thermal Conductivity and Specific Heat of Noncrystalline Solids,” *Physical Review B*, vol. 4, pp. 2029–2041, 1971.
- [7] W. A. Phillips, *Amorphous Solids: Low-Temperature Properties. Topics in Current Physics*, vol. 24. Springer, Berlin, 1981.
- [8] R. O. Pohl, X. Liu, and E. Thompson, “Low-temperature thermal conductivity and acoustic attenuation in amorphous solids,” *Reviews of Modern Physics*, vol. 74, no. 4, p. 991, 2002.
- [9] J. N. Sherwood, *The Plastically Crystalline State: Orientationally-Disordered Crystals*. A Wiley-Interscience publication, Wiley, New York, 1979.
- [10] S. C. Abrahams and W. N. Lipscomb, “The crystal structure of thiophene at -55°C ,” *Acta Crystallographica*, vol. 5, no. 1, pp. 93–99, 1952.
- [11] D. André, P. Figuiere, R. Fourme, M. Ghelfenstein, D. Labarre, and H. Szwarc, “Crystalline thiophene—I: Phase diagram and structures of two orientationally disordered crystalline phases. Crystallographic evidence for a metastable low temperature phase,” *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 45, no. 3, pp. 299–309, 1984.

- [12] F. Damay, J. Rodríguez-Carvajal, D. André, F. Dunstetter, and H. Szwarc, "Orientational ordering in the low-temperature stable phases of deuterated thiophene," *Acta Crystallographica Section B*, vol. 64, pp. 589–595, Oct 2008.
- [13] P. Figuiere, H. Szwarc, M. Oguni, and H. Suga, "Calorimetric study of thiophene from 13 to 300 K. Emergence of two glassy crystalline states," *The Journal of Chemical Thermodynamics*, vol. 17, no. 10, pp. 949–966, 1985.
- [14] F. Dunstetter, D. André, A. Gonthier-Vassal, H. Szwarc, N. Ratovelomana, and M.-F. Lautie, "Observation of an incommensurate phase in the stable phase sequence of deuterated thiophene by powder neutron diffraction," *Chemical Physics*, vol. 175, no. 2, pp. 475–482, 1993.
- [15] D. André, A. Dworkin, P. Figuiere, A. H. Fuchs, and H. Szwarc, "Crystalline thiophene II: a comprehensive study of stable and metastable phases by means of heat capacity, thermally stimulated currents and raman spectroscopy measurements," *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 46, no. 4, pp. 505–513, 1985.
- [16] J.-J. Pinvidic, S. Takahara, O. Yamamuro, and H. Suga, "Dielectric study of crystalline thiophene," *Solid State Communications*, vol. 72, no. 5, pp. 501–505, 1989.
- [17] G. A. Vdovichenko, A. I. Krivchikov, O. A. Korolyuk, and O. O. Romantsova, "Molecular disorder effects in the thermal conductivity of solid thiophene," *Low Temperature Physics*, vol. 40, no. 12, pp. 1112–1115, 2014.
- [18] O. A. Korolyuk, A. I. Krivchikov, G. A. Vdovichenko, O. O. Romantsova, and Y. V. Horbatenko, "Thermal conductivity of solid thiophene in an incommensurate orientational state," *Low Temperature Physics*, vol. 42, no. 1, pp. 68–73, 2016.
- [19] G. Kresse and J. Furthmüller, "Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set," *Phys. Rev. B*, vol. 54, pp. 11169–11186, 1996.

- [20] H. J. Monkhorst and J. D. Pack, “Special points for Brillouin-zone integrations,” *Phys. Rev. B*, vol. 13, pp. 5188–5192, 1976.
- [21] S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich, and H. Krieg, “A consistent and accurate ab initio parametrization of density functional dispersion correction (dft-d) for the 94 elements h-pu,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 132, no. 15, p. 154104, 2010.
- [22] A. K. Sagotra, D. Chu, and C. Cazorla, “Influence of lattice dynamics on lithium-ion conductivity: A first-principles study,” *Phys. Rev. Materials*, vol. 3, p. 035405, 2019.
- [23] W. A. Phillips, “Tunneling states in amorphous solids,” *Journal of Low Temperature Physics*, vol. 7, no. 3-4, pp. 351–360, 1972.
- [24] P. W. Anderson, B. I. Halperin, and C. M. Varma, “Anomalous low-temperature thermal properties of glasses and spin glasses,” *Philosophical Magazine*, vol. 25, no. 1, pp. 1–9, 1972.
- [25] R. Pässler, “Limiting Debye temperature behavior following from cryogenic heat capacity data for group-IV, III–V, and II–VI materials,” *Physica Status Solidi (B)*, vol. 247, no. 1, pp. 77–92, 2010.
- [26] M. A. Strzemechny, A. I. Krivchikov, and A. Jeżowski, “Heat capacity of molecular solids: The special case of cryocrystals,” *Low Temperature Physics*, vol. 45, no. 12, pp. 1290–1295, 2019.
- [27] A. I. Chumakov, G. Monaco, A. Monaco, W. Crichton, A. Bosak, R. Rüffer, A. Meyer, F. Kargl, L. Comez, D. Fioretto, *et al.*, “Equivalence of the boson peak in glasses to the transverse acoustic van hove singularity in crystals,” *Physical Review Letters*, vol. 106, no. 22, p. 225501, 2011.
- [28] A. I. Chumakov, G. Monaco, A. Fontana, A. Bosak, R. P. Hermann, D. Besas, B. Wehinger, W. A. Crichton, M. Krisch, R. Rüffer, G. Baldi, G. Carini Jr., G. Carini, G. D’Angelo, E. Gilioli, G. Tripodo, M. Zanatta, B. Winkler,

- V. Milman, K. Refson, M. T. Dove, N. Dubrovinskaia, L. Dubrovinsky, R. Keding, and Y. Z. Yue, “Role of disorder in the thermodynamics and atomic dynamics of glasses,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 112, p. 025502, Jan 2014.
- [29] U. Buchenau, Y. M. Galperin, V. L. Gurevich, D. A. Parshin, M. A. Ramos, and H. R. Schober, “Interaction of soft modes and sound waves in glasses,” *Physical Review B*, vol. 46, no. 5, p. 2798, 1992.
- [30] M. I. Klinger and A. M. Kosevich, “Soft-mode-dynamics model of acoustic-like high-frequency excitations in boson-peak spectra of glasses,” *Physics Letters A*, vol. 280, no. 5, pp. 365–370, 2001.
- [31] W. Schirmacher, G. Diezemann, and C. Ganter, “Harmonic vibrational excitations in disordered solids and the “boson peak”,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 81, pp. 136–139, Jul 1998.
- [32] W. Schirmacher, G. Ruocco, and V. Mazzone, “Heterogeneous viscoelasticity: A combined theory of dynamic and elastic heterogeneity,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 115, p. 015901, Jul 2015.
- [33] M. Baggioli and A. Zaccone, “Universal origin of boson peak vibrational anomalies in ordered crystals and in amorphous materials,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 122, p. 145501, 2019.
- [34] M. Baggioli, B. Cui, and A. Zaccone, “Theory of the phonon spectrum in host-guest crystalline solids with avoided crossing,” *Phys. Rev. B*, vol. 100, p. 220201, 2019.
- [35] M. Baggioli and A. Zaccone, “Low-energy optical phonons induce glassy-like vibrational and thermal anomalies in ordered crystals,” *Journal of Physics: Materials*, vol. 3, no. 1, p. 015004, 2019.
- [36] M. Moratalla, J. F. Gebbia, M. A. Ramos, L. C. Pardo, S. Mukhopadhyay, S. Rudić, F. Fernandez-Alonso, F. J. Bermejo, and J. Ll. Tamarit, “Emergence of glassy features in halomethane crystals,” *Physical Review B*, vol. 99, p. 024301, 2019.

- [37] L. Finegold and N. E. Phillips, “Low-temperature heat capacities of solid argon and krypton,” *Physical Review*, vol. 177, pp. 1383–1391, 1969.
- [38] J. K. Krause and C. A. Swenson, “Direct measurements of the constant-volume heat capacity of solid parahydrogen from 22.79 to 16.19 cm³/mole and the resulting equation of state,” *Phys. Rev. B*, vol. 21, pp. 2533–2548, 1980.
- [39] C. Talón, Q. W. Zou, M. A. Ramos, R. Villar, and S. Vieira, “Low-temperature specific heat and thermal conductivity of glycerol,” *Physical Review B*, vol. 65, p. 012203, 2001.
- [40] C. Talón, M. A. Ramos, and S. Vieira, “Low-temperature specific heat of amorphous, orientational glass, and crystal phases of ethanol,” *Physical Review B*, vol. 66, no. 1, p. 012201, 2002.
- [41] G. A. Vdovichenko, A. I. Krivchikov, O. Korolyuk, J. Ll. Tamarit, L. C. Pardo, M. Rovira-Esteva, F. J. Bermejo, M. Hassaine, and M. A. Ramos, “Thermal properties of halogen-ethane glassy crystals: Effects of orientational disorder and the role of internal molecular degrees of freedom,” *The Journal of chemical physics*, vol. 143, no. 8, p. 084510, 2015.
- [42] A. Vispa, M. Romanini, M. A. Ramos, L. C. Pardo, F. J. Bermejo, M. Hassaine, A. I. Krivchikov, J. W. Taylor, and J. Ll. Tamarit, “Thermodynamic and kinetic fragility of freon 113: The most fragile plastic crystal,” *Physical Review Letters*, vol. 118, no. 10, p. 105701, 2017.

Capítulo 5

Estudio de las propiedades vibracionales de las fases de baja temperatura de 2-adamantanona

5.1. Introducción

En este capítulo vamos a estudiar las propiedades vibracionales de las fases sólidas de baja temperatura del compuesto 2-adamantanona (de aquí en adelante, 2O-A) para comprobar la naturaleza de las anomalías de baja energía presentes en esas fases. La molécula de 2O-A ($C_{10}H_{14}O$) es un derivado del adamantano ($C_{10}H_{16}$) en el que dos hidrógenos de la molécula son reemplazados por un átomo de oxígeno enlazado a un átomo de carbono mediante un enlace doble (molécula representada en la figura 5.1). Esta molécula es rígida, de forma pseudoglobular con simetría C_{2v} , y momento dipolar molecular en dirección al eje de simetría.

El compuesto 2O-A presenta un polimorfismo interesante con diversidad en el grado de desorden entre las fases sólidas dependiendo del tratamiento térmico

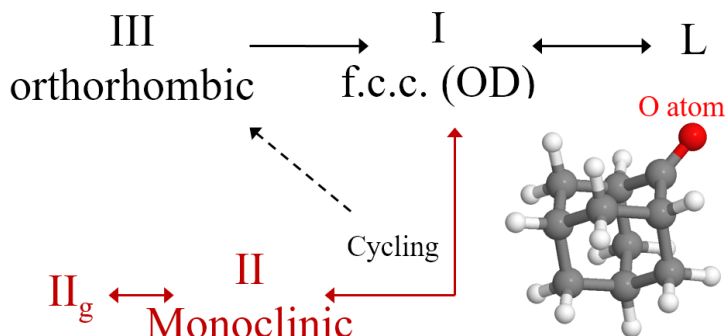


Figura 5.1: Esquema de la secuencia de fases del compuesto 2O-A. La secuencia de fases en enfriamiento es siempre metaestable: $L \rightarrow I \rightarrow II \rightarrow II_g$. La fase III estable y totalmente ordenada emerge mediante un proceso de ciclado térmico entre 150 K y 250 K. La fase II es metaestable y con desorden estadístico, y se puede subenfriar hasta conseguir el estado vítreo correspondiente II_g . Representación de la molécula de 2O-A.

realizado [1, 2]. La secuencia de fases correspondiente se representa en el esquema de la figura 5.1. A temperatura ambiente esta sustancia presenta una fase plástica (fase I), o orientacionalmente desordenada (OD), de estructura f.c.c. con grupo espacial $Fm\bar{3}m$ que funde a 529 K. Enfriando la fase OD, se produce una transición estructural a 178 K dando como resultado una fase II monoclinica ($P2_1/c$) metaestable con $Z = 4$ átomos por celda unidad y unidad asimétrica $Z' = 1$. Esta nueva fase presenta desorden estadístico en la ocupación de los átomos de oxígeno en 3 posiciones diferentes dentro de la molécula, con factores de ocupación del 25 %, 25 % y 50 %, indexadas como las posiciones O1, O2 y O3, respectivamente, y puede ser subenfriada hasta muy baja temperatura con la aparición del estado vítreo II_g correspondiente. La fase OD de alta temperatura se obtiene a 205 K mediante el calentamiento de la fase monoclinica II. Sometiendo la muestra de 2O-A a un ciclado térmico a presión normal entre 150 K y 250 K, emerge una nueva fase de baja temperatura (fase III) con estructura ortorrómbica (grupo espacial $Cmc2_1$) en detrimento de la fase monoclinica desordenada. Como consecuencia, la transición hacia la fase OD de alta temperatura desde la fase ortorrómbica se desplaza de 205 K a 221 K (figura 5.2). Esta nueva fase corresponde a la fase estable de baja temperatura totalmente ordenada, y servirá como referencia para

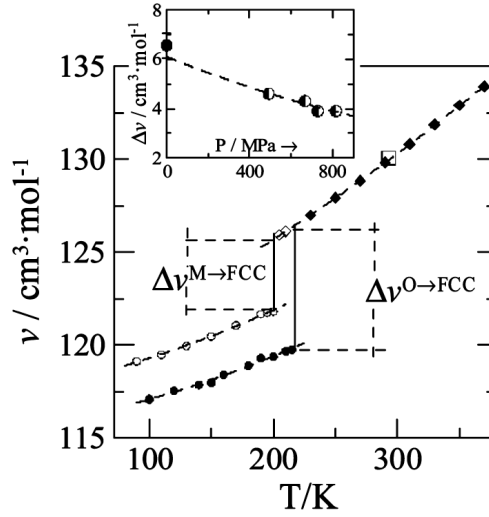


Figura 5.2: Volumen molar en función de la temperatura: fase III ortorrómbica ordenada (círculos llenos), fase II monoclinica desordenada (círculos vacíos), y fase I f.c.c. OD (cuadrados). *Inset*: cambio de volumen en la transición en función de la presión. Figura extraída de la referencia [1].

el estudio del rol del desorden en las características anómalas que se encuentran en los vidrios a bajas temperaturas.

La fase II, estadísticamente desordenada, presenta una dinámica reorientacional de gran amplitud angular en el que la molécula salta entre las 3 orientaciones posibles. Esta dinámica fue caracterizada mediante estudios de espectroscopía dieléctrica [2] en los cuales se observaron 2 relajaciones: una principal de tipo α colectiva y otra secundaria de tipo β Johari-Goldstein. Además, la temperatura de transición vítrea determinada a partir de los tiempos de relajación obtenidos por espectroscopía dieléctrica es de $T_g = 130$ K, temperatura umbral por debajo de la cual la dinámica colectiva presenta tiempos característicos superiores a 100 s. La transición vítrea de la fase monoclinica también fue observada a $T_g \approx 132$ K a partir medidas de calor específico [3]. Por debajo de esta temperatura, la fase es no ergódica con el desorden de ocupación de los átomos de oxígeno “congelado”. A muy bajas temperaturas, se observó un pico de tipo *boson peak* (BP) en la representación reducida al modelo de Debye C_p/T^3 en función de T (figura 5.3 (b)). Sin embargo, la misma anomalía se manifestó en la fase III ortorrómbica totalmente

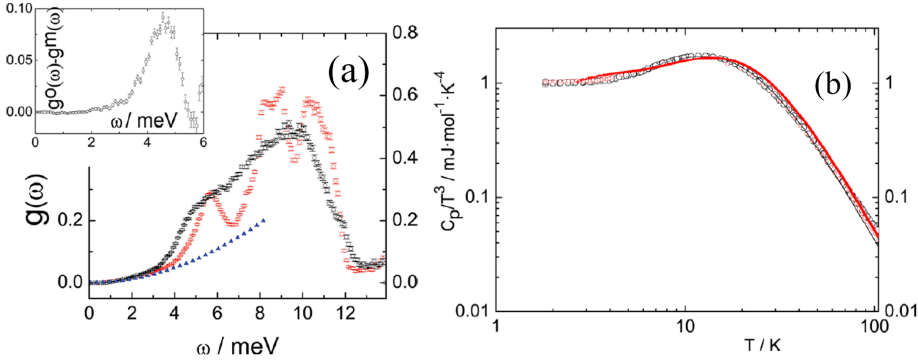


Figura 5.3: (a) VDOS de las fases II y III obtenidas por medidas INS en el espectrómetro MARI. (b) Calor específico experimental reducido al modelo de Debye (C_p/T^3 en función de T). Los puntos vacíos negros corresponden a la fase II monoclinica, los puntos vacíos rojos corresponden a la fase III ortorrómbica. Figuras extraídas de la referencia [3].

ordenada, coincidiendo con la de la fase monoclinica tanto en temperatura como en intensidad en el calor específico. La densidad de estados vibracional VDOS se obtuvo por medio de técnicas INS con el instrumento MARI en la región de baja energía (hasta 15 meV aproximadamente) en el cual se observaron diferencias notables en el rango de energías de 4 a 12 meV. La apariencia en VDOS de la fase ortorrómbica muestra varios picos bien definidos mientras que la fase monoclinica manifiesta una distribución suave debido a la presencia de desorden (figura 5.3 (a)). El *boson peak* asociado se obtuvo para la fase monoclinica a $\omega_{BP} = 4,6$ meV como la diferencia de la VDOS entre la fase desordenada monoclinica y la fase de referencia ortorrómbica totalmente ordenada.

Con el fin de determinar el origen del exceso en VDOS que da lugar al BP, se ha medido el espectro vibracional completo (hasta 250 meV) para las dos fases de baja temperatura (monoclinica y ortorrómbica) usando el espectrómetro de geometría indirecta TOSCA. Para interpretar los espectros se han realizado cálculos *ab initio* DFT de dinámica de red en el punto Γ de la red recíproca ($\mathbf{q}^\Gamma = (0, 0, 0)$) para la fase de referencia ortorrómbica ordenada. Los cálculos han sido extendidos hasta el límite de la primera zona de Brillouin (1ZB) con el fin de observar las dispersiones de las ramas fonónicas y la posible hibridación de modos acústicos con los modos

ópticos de baja energía en el límite de la 1ZB.

Para finalizar, a partir de una aproximación teórica basada en la ecuación generalizada de Langevin (GLE) se ha obtenido una conexión entre la dinámica vibracional de baja temperatura y la dinámica reorientacional observada en los experimentos de espectroscopía dieléctrica [2]. Además, ha sido posible distinguir, a partir de este modelo, la relajación α de la β Johari-Goldstein.

Los resultados obtenidos de los cálculos *ab initio* DFT de la fase ortorrómbica han permitido asignar directamente el origen microscópico de la anomalía en VDOS encontrada experimentalmente. Se observa un conjunto de modos ópticos de baja energía en la fase III totalmente ordenada relacionados con movimientos libracionales que compiten, en rango energético, con las ramas de dispersión acústicas en el límite de la ZB. Este resultado puede extenderse a la fase monoclinica de baja temperatura asumiendo que el efecto general del desorden presente provoca un ablandamiento de los modos de baja energía dando lugar a una curva de $g(\omega)$ suave y sin picos bien definidos. Finalmente, con el modelo teórico propuesto se ha podido obtener la respuesta dieléctrica de la fase monoclinica a partir de la VDOS experimental con resultados compatibles con los datos experimentales publicados.

5.2. Métodos experimentales

Las características vibracionales de las fases II (monoclinica) y III (ortorrómbica) de baja temperatura se han estudiado a partir de espectroscopía inelástica de neutrones INS usando el espectrómetro de geometría indirecta TOSCA en *ISIS, Neutron and Muon Source of the Rutherford Appleton Laboratory* (Oxfordshire, UK) [4–6]. La resolución espectral es de $\Delta E/E \sim 1,25\%$ y abarca un rango energético entre -24 y 4000 cm^{-1} ($-2,5 - 500 \text{ meV}$). La muestra de 2O-A se ha introducido en una celda de geometría plana de aluminio. La fase II monoclinica se ha obtenido por medio del enfriamiento directo desde temperatura ambiente hasta temperaturas inferiores a 178 K . La fase estable ortorrómbica se ha conseguido realizando un proceso de ciclado térmico entre 150 K y 240 K repetido 6 veces monitorizando el crecimiento de la fase ortorrómbica en detrimento de la fase monoclinica. El ciclado se ha realizado controlando la velocidad de calentamiento/enfriamiento (10

K/min). Los espectros INS de ambas fases se han medido a temperatura de 10 K con el fin de reducir los efectos del factor Debye-Waller. Finalmente, con el uso del software Mantid [7], los datos en RAW se han convertido al factor de estructura dinámico, $S(Q, \omega)$, mediante la reducción de los datos en modo de transferencia de energía teniendo en cuenta la disposición de los detectores del instrumento y la configuración del analizador de grafito para las reflexiones (002). Además, en la reducción de los datos se ha usado una máscara de señal espuria caracterizada previamente con medidas de la celda vacía para las contribuciones de la señal de origen externo a la muestra.

5.3. Detalles computacionales

Las ramas de dispersión de la fase ortorrómbica de 2O-A se han obtenido en el marco de *ab initio* DFT usando el código CASTEP [8] mediante cálculos de dinámica de red. El cálculo se ha iniciado con la optimización de la geometría usando el funcional XC PBE [9] con corrección de dispersión de Tkatchenko-Scheffler (PBE-TS) [10] y usando pseudopotenciales *on-the-fly*. La red usada para los cálculos se ha obtenido a partir de la conversión de un archivo *cif* experimental (*cg500313m_si_002.cif* publicado como parte del *Supplemental Information* de [1]) de 4 moléculas por celda unidad a una red reducida que contiene solamente 2 moléculas/celda unidad usando el conversor *cif2cell*. Los cálculos también se han iniciado a partir de varias configuraciones de una celda monoclinica artificialmente ordenada, sin embargo, el proceso de relajación de la celda produce como resultado un estado fundamental de geometría ortorrómbica, lo que confirma que es el desorden el factor que estabiliza esta fase desordenada. Los cálculos de dinámica de red (en aproximación armónica) se han realizado mediante métodos de *super-cell* con desplazamientos finitos sobre un conjunto de puntos de la red recíproca: primero en el punto Γ (centro de la 1ZB con $\mathbf{q}^\Gamma = (0, 0, 0)$), y luego extendiendo el cálculo siguiendo un camino de la red recíproca que pasa por distintos puntos de simetría de la 1ZB. La densidad de estados vibracional, $g(\omega)$, se ha obtenido mediante el uso del algoritmo *SimulatedDensityOfStates* del software Mantid [7]. En la conversión a VDOS se ha usado una función de transferencia de pico gaussiano

de anchura constante en el eje de frecuencia para poder hacer la comparación con los espectros INS.

5.4. Estudio de la dinámica vibracional de las fases de baja temperatura

En esta sección se presentan los resultados experimentales del espectro vibracional obtenido por INS en el instrumento TOSCA para las muestras de 2O-A en fase II monoclinica desordenada y en fase III ortorrómbica ordenada. Seguidamente, se interpreta el espectro a partir de los resultados de los cálculos de dinámica de red realizados con CASTEP.

La figura 5.4 (a) muestra el espectro vibracional completo adquirido por espectroscopía INS para las dos fases de baja temperatura: fase II metaestable monoclinica estadísticamente desordenada y fase III estable ortorrómbica ordenada. La superposición de los dos espectros evidencia las diferencias en las vibraciones de la molécula de 2O-A entre las dos fases debido a dos factores principales: diferencias en la estructura y la presencia de desorden estadístico en la ocupación de los oxígenos debido a la existencia de 3 orientaciones moleculares posibles cuando el compuesto se encuentra en la fase monoclinica. Por debajo de 25 meV los modos vibracionales corresponden a vibraciones acopladas a la red de molécula rígida, es decir, sin deformación molecular. Por encima de esta energía, se observan picos abruptos que corresponden principalmente a modos vibracionales de carácter intramolecular. La región de interés en esta tesis es la de baja energía, representada en la figura 5.4 (b) donde se pueden manifestar las anomalías “universales” presentes en los vidrios. Por debajo de 25 meV las diferencias entre las fases ordenada y desordenada son mucho más notables. Concretamente, la fase ortorrómbica presenta picos diferenciados distribuidos principalmente entre 5 y 12 meV mientras que la fase monoclinica esta distribución está más diluida en energía. *A priori*, podríamos concluir que la fase ordenada a baja energía presenta una serie de singularidades de van Hove provocadas por las ramas acústicas [11, 12]. La fase monoclinica desordenada vitrificada presentaría, según este argumento, estas mismas características suavizadas dando lugar al llamado *boson peak*.

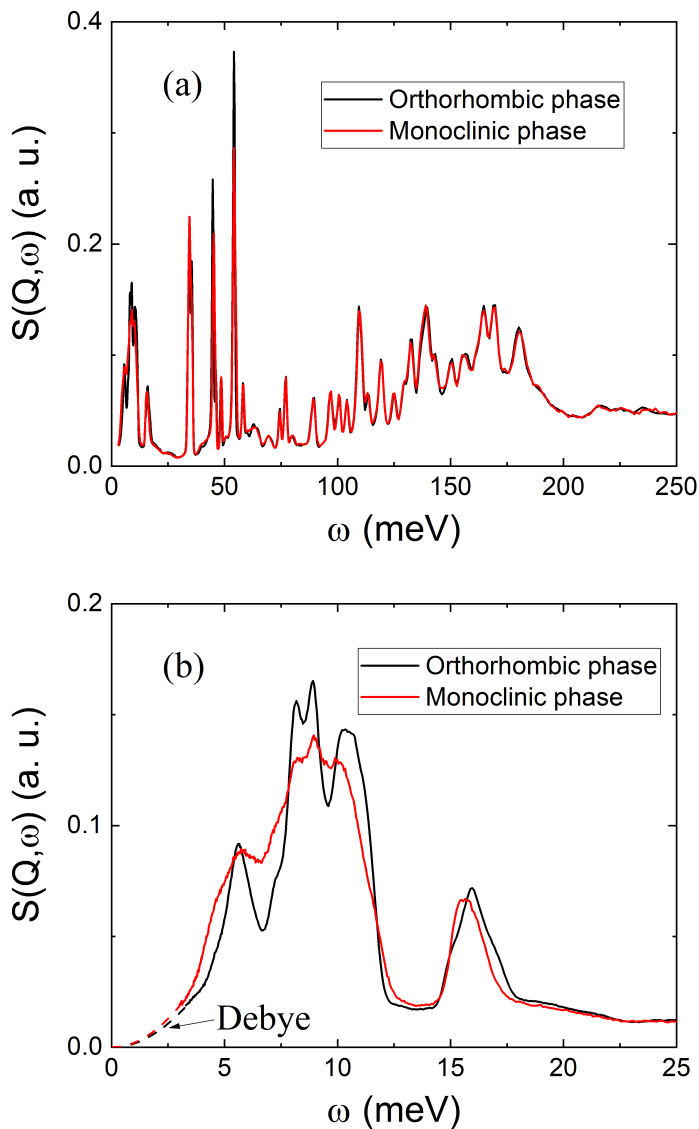


Figura 5.4: Espectro vibracional $S(Q, \omega)$ obtenido en TOSCA a 10K para el compuesto 2O-A en las fases de baja temperatura: fase III ortorrómbica ordenada (línea negra) y fase II monoclinica estadísticamente desordenada (línea roja). (a) Espectro completo. (b) Región ampliada de baja energía en el rango de 0 a 25 meV. En el panel (b) se muestran las correspondientes tendencias de Debye extrapoladas hasta 0 meV en lugar del pico elástico experimental.

La presencia del exceso en el espectro vibracional a baja energía se evidencia con la representación reducida al modelo de Debye, $g(\omega)/\omega^2$. En este caso se ha tomado directamente el espectro experimental de TOSCA. La figura 5.5(a) muestra la representación reducida de los espectros de ambas fases, como método canónico de la representación del BP sobre el nivel de Debye. De acuerdo con lo esperado, la fase monoclinica desordenada presenta mayor exceso entre 3–6 meV que la fase ortorrómbica ordenada, sin embargo, esta última también presenta un claro pico, aunque más abrupto, con un máximo en 5,5 meV. Por otro lado, se ha optado por un método alternativo para la obtención del BP en el que la fase monoclinica no se compara respecto a un modelo teórico de cristales ideales, como el modelo de Debye, sino que se compara directamente en referencia al caso totalmente ordenado experimental. La figura 5.5(b) se muestra la diferencia $S_M(Q, \omega) - S_O(Q, \omega)$, donde los subíndices M y O se refieren a las fases monoclinicas y ortorrómbicas, respectivamente. Esta representación muestra directamente cual es el papel del desorden en la distribución de todos los modos vibracionales en la región de baja energía, y no sólo de la región donde aparece el BP. Observamos una distribución de diferencias positivas y negativas muy clara dando lugar a excesos pero también a defectos en la densidad de estados vibracional de la fase desordenada respecto la ordenada. Por debajo de 8 meV, generalmente se observan excesos mientras que por encima de esta energía dominan los defectos. Esto es debido a que el desorden de la fase monoclinica tiende a ablandar los modos vibracionales correspondientes a los de la fase ortorrómbica ordenada. Dicho de otra manera, la fase desordenada presenta un espectro vibracional con energías desplazadas hacia energías más bajas respecto la fase ordenada. Debido a que el número de moléculas 2O-A por celda unidad es $Z = 4$ para ambas fases, el efecto es simplemente una redistribución de los modos vibracionales y no un aumento o disminución en el número de modos. Además, estos efectos se encuentran a baja energía (por debajo de 25 meV) mientras que los picos de alta energía son prácticamente idénticos en las dos fases. En conclusión, la presencia del desorden tiene un impacto significativo en las vibraciones que están acopladas a la red cristalina mientras que el impacto es despreciable para los modos intramoleculares.

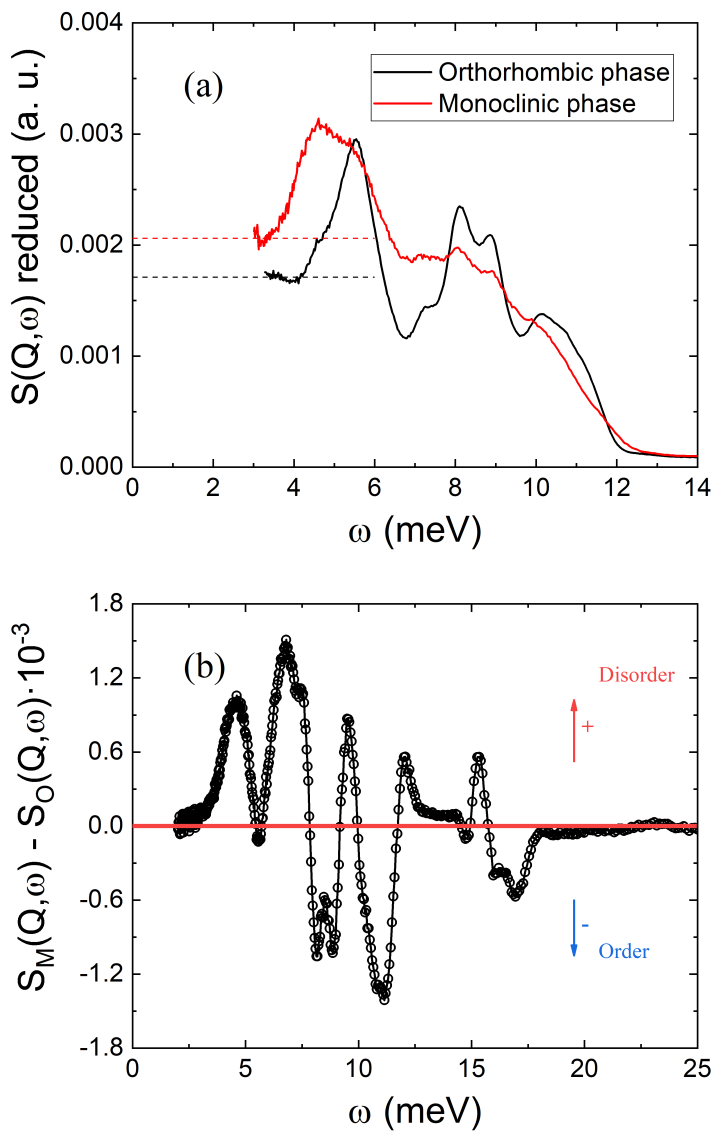


Figura 5.5: (a) Espectro vibracional experimental reducido al modelo de Debye de las fases de baja temperatura de 2O-A (ortorrómbica (línea negra) y monoclinica (línea roja)). Las líneas horizontales marcan el nivel de Debye correspondiente a cada fase. (b) Diferencia entre los espectros $S_M(Q, \omega)$ y $S_O(Q, \omega)$ correspondientes a las fases monoclinica y ortorrómbica, respectivamente.

Para interpretar los espectros INS de las fases II y III del compuesto 2O-A, se han realizado cálculos *ab initio* DFT de dinámica de red para la fase III ortorrómbica ordenada en la aproximación armónica. En primer lugar, se ha estudiado el espectro discreto de frecuencias de los modos vibracionales en el centro de la ZB (punto Γ de la red recíproca con $\mathbf{q}^\Gamma = (0,0,0)$). La solución del problema dinámico ha generado 150 modos correspondientes a los $3N$ autovalores, donde $N = 50$ átomos/celda unidad (2 moléculas/celda unidad). Los modos están representados en la figura 5.6 (a) como líneas verticales distribuidas por el eje de frecuencias (hasta 212 meV). A modo de comparación, en la misma figura se han representado también la densidad de estados $g(\omega)$ obtenida por el cálculo y el espectro experimental INS de la fase ordenada. Los 3 primeros modos con $\omega = 0$ meV corresponden a los 3 modos acústicos mientras que el resto de los $3N - 3$ modos son ópticos. El conjunto de 14 primeros modos ópticos de baja energía (por debajo de 20 meV) corresponden a vibraciones de la molécula rígida de carácter libracional/traslacional fuera de fase que están fuertemente acopladas a la red. A partir de 32 meV, con la ayuda de la visualización directa de los movimientos moleculares en función del tiempo, los autovalores obtenidos se han asignado a movimientos internos de la molécula gobernados por fuerzas intramoleculares. Las ligeras diferencias en frecuencias de los máximos de la curva calculada respecto el espectro experimental son debidas a 2 factores: 1) el cálculo no incluye los efectos de dispersión de fonones ya que se trata del cálculo en el centro de la ZB. 2) Los autovalores han sido obtenidos en la aproximación armónica y no incluyen posibles efectos anarmónicos del sistema. Este último factor no es posible solventarlo en este tipo de cálculos y se tendría abordar a partir de otros métodos, por ejemplo, con simulaciones de dinámica molecular *ab initio*. Aún así, los cálculos de dinámica de red sí permiten extender los resultados hasta el límite de la 1ZB. La figura 5.6 (b) muestra las ramas de dispersión representadas en la región de interés de baja energía, y a lo largo de un camino que pasa por distintos puntos de simetría localizados en el límite de la 1ZB. El sistema presenta un conjunto de 11 ramas ópticas de dispersión apiladas por debajo de 14 meV. Aquéllas de energía más baja hibridan con los modos acústicos en la frontera de zona, con frecuencias compatibles con la frecuencia del primer máximo del espectro INS reducido.

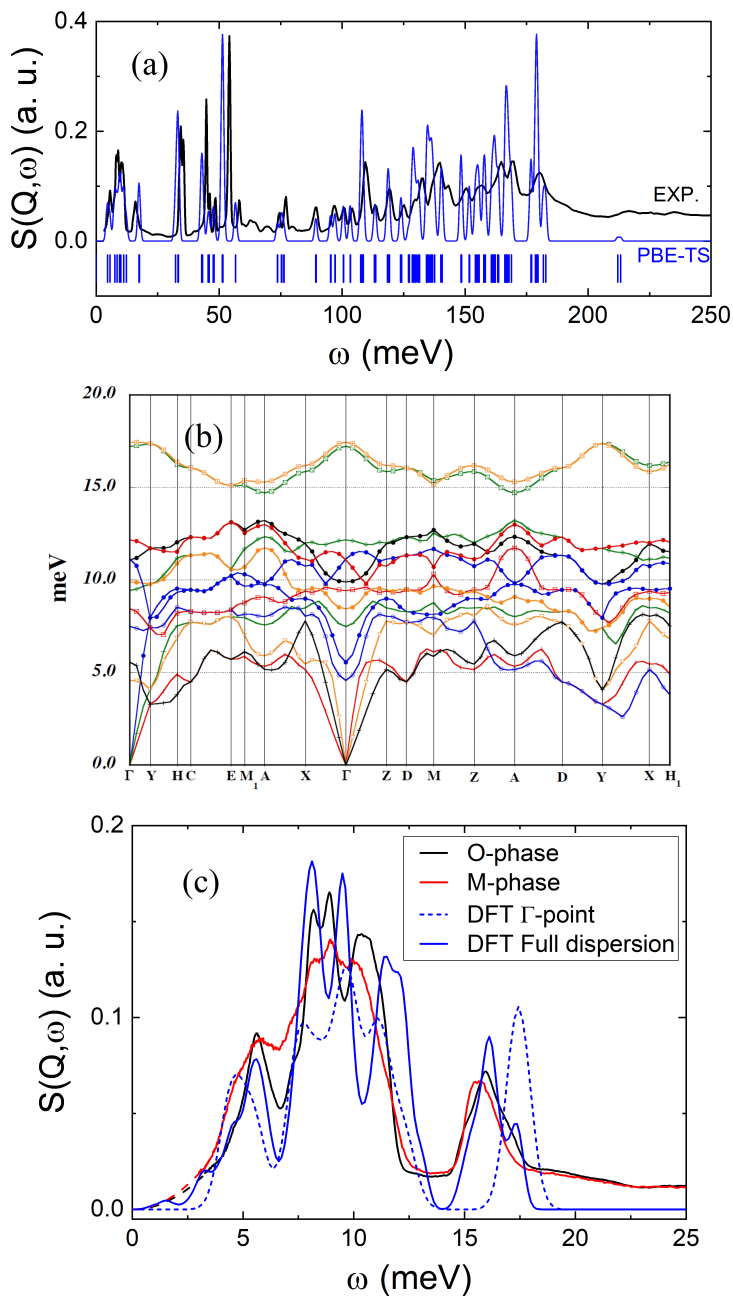


Figura 5.6: Espectro de modos normales de vibración calculado mediante *ab initio* DFT para el cristal ortorrómbico ordenado de 2O-A. (a) Comparación del cálculo en el punto Γ con el espectro experimental de TOSCA. (b) Curvas de dispersión de fonones de 2O-A en fase O. (c) Comparación entre las VDOS calculadas (azul) y los espectros INS de las dos fases de baja temperatura.

Tabla 5.1: Parámetros geométricos que caracterizan los desplazamientos atómicos del conjunto de modos de baja energía representados en la figura 5.6(c). Columna 3: módulo de los desplazamientos relativos de los centros de masas de las dos moléculas de la celda reducida. Los asteriscos indican desplazamientos menores de 0.001 Å. Columna 4: ángulo relativo entre los vectores de desplazamiento de los centros de masas moleculares. Columnas 5-10: desplazamientos angulares (en grados) de $\alpha_i, \beta_i, \gamma_i$ de los ejes principales del tensor de inercia molecular correspondientes al estado de máxima oscilación.

Modo	Frec.(meV)	Desp. (Å)	Ángulo Rel.	Mol-1			Mol-2		
				α_1	β_1	γ_1	α_2	β_2	γ_2
1	0.0	0.030	6.45	1.15	1.13	0.21	0.63	0.69	0.22
2	0.0	0.005	0.98	0.81	0.80	0.14	1.21	1.2	0.17
3	0.0	*	*	2.82	2.82	0.09	2.90	2.9	0.06
4	4.6	0.382	0.10	14.33	14.46	1.91	14.51	14.64	1.94
5	5.5	0.529	6.28	1.79	1.52	0.94	1.28	0.89	0.92
6	7.5	*	5.47	13.22	13.41	2.25	15.44	15.60	2.24
7	8.4	0.089	0.24	4.15	9.06	8.28	4.68	9.33	8.29
8	9.4	*	*	2.38	9.38	9.09	0.26	9.07	9.08
9	9.9	0.358	0.04	17.04	17.65	4.60	16.74	17.38	4.63
10	11.1	0.039	27.74	2.37	12.69	12.47	1.81	12.65	12.52
11	11.2	0.516	0.82	2.09	0.72	1.96	1.22	2.31	1.96
12	12.1	0.123	4.98	2.48	13.20	12.97	3.49	13.33	12.87
13	17.2	0.037	4.88	14.27	2.79	13.99	14.11	1.98	13.97
14	17.4	*	*	13.60	1.49	13.52	14.13	0.84	14.11

Los autovectores de los modos de baja energía han sido analizados con detalle para determinar la naturaleza de los movimientos moleculares de cada uno de ellos. Las animaciones de estos modos se adjuntaron como parte del *Supplemental Material* en formato .GIF en el artículo publicado [13] (DOI:<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.101.104202>). Para cada modo, se ha analizado el estado de oscilación máximo y se ha cuantificado el desplazamiento angular total en los ejes principales de inercia de las dos moléculas de la celda unidad de simulación (tabla 5.1). Los resultados revelan que las libraciones moleculares presentan grandes amplitudes de oscilación a frecuencias del orden de 1 THz (≈ 4 meV) en

la fase ortorrómbica ordenada de 2O-A.

La VDOS ha sido calculada teniendo en cuenta las dispersiones de los modos de baja energía y está representada en la figura 5.6(c) junto con los espectros INS experimentales y la VDOS calculada en el punto Γ a modo de comparación. Observamos que con las dispersiones, la densidad de estados vibracional concuerda mejor con el espectro experimental de la fase ordenada y presentan el primer pico en frecuencias muy similares (5,5 meV). Podemos extender el resultado a la fase monoclinica asumiendo que presenta esta misma colección de modos traslacionales/libracionales con desplazamientos de las frecuencias hacia valores más bajos debido a la existencia del desorden en el sólido. Por lo tanto, el exceso de modos por encima del nivel de Debye encontrado para las fases de baja temperatura del compuesto 2O-A (fases O y M) está dominado por los primeros modos ópticos de baja energía, en contraposición a la hipótesis inicial basada en los estudios publicados en [11, 12].

5.5. Conexión entre VDOS y la dinámica reorientacional molecular

Los resultados de esta sección se han obtenido en colaboración con Alessio Zaccone y Bingyu Cui del *Cavendish Laboratory* de la universidad de Cambridge (Reino Unido).

En esta sección se conecta la dinámica vibracional del compuesto 2O-A obtenida para las fases de baja temperatura (fases II y III) con la dinámica de reorientación molecular en el régimen ergódico ($T > T_g$) de la fase monoclinica. Esta conexión se ha realizado mediante el uso de la magnitud VDOS como fuente de información principal para un modelo teórico basado en la función generalizada de Langevin (GLE) cuyos detalles están descritos en el apéndice A. Describiremos a continuación de forma sucinta los aspectos esenciales de este procedimiento.

El modelo parte de la descripción de una partícula que está acoplada a una gran cantidad de osciladores armónicos (llamado baño de osciladores) que representa un medio efectivo con el resto de grados de libertad moleculares del sistema [14].

A este conjunto partícula-baño se le aplica un campo eléctrico oscilatorio cuya respuesta dieléctrica se analiza a través de la permitividad dieléctrica compleja $\varepsilon^*(\omega)$ que, según la derivación realizada del modelo [15], adquiere la siguiente forma:

$$\varepsilon^*(\omega) = 1 - A \int_0^{\omega_D} \frac{D(\omega_p)}{\omega^2 - i\omega\tilde{\nu}(\omega) - \omega_p^2} d\omega_p \quad (5.1)$$

donde A es un factor de escala arbitrario, $D(\omega_p)$ representa aquí la densidad de estados vibracional VDOS del material y ω_D es la frecuencia de Debye límite que se toma como la frecuencia máxima del espectro. En esta sección la notación para la frecuencia de vibración es ω_p mientras que ω se refiere a la frecuencia de oscilación del campo eléctrico aplicado.

La VDOS es la magnitud de entrada primordial que contiene todo el conjunto de modos accesibles del sistema. Para el caso estudiado de 2O-A se ha tomado como $D(\omega_p)$ el espectro INS experimental de TOSCA de las dos fases de baja temperatura así como las VDOS calculadas por dinámica de red en el marco de *ab initio* DFT de la fase ortorrómbica, representadas todas en la figura 5.6(c). Este conjunto de VDOS ha sido usado para explorar la conexión que existe entre el espectro vibracional y la respuesta dieléctrica.

Tal y como se describe en el apéndice A, la función de memoria $\nu(t)$ en el dominio temporal para un sistema que presenta una relajación principal α cooperativa y una secundaria β , como es el caso de la fase monoclinica de 2O-A, puede expresarse como una suma ponderada de dos exponenciales deformadas (ecuación A.8) con pesos relativos ν_1 y ν_2 , respectivamente. La transformada de Fourier de $\nu(t)$ corresponde a la magnitud $\tilde{\nu}(\omega)$ presente en la ecuación 5.1. Mediante el ajuste de los parámetros libres del modelo se intenta reproducir la forma de los espectros dieléctricos experimentales obtenidos por espectroscopía dieléctrica de banda ancha publicados en [2].

En primer lugar, para explorar el efecto de la VDOS en el comportamiento de las relajaciones dieléctricas, se ha realizado el ajuste del espectro experimental $\varepsilon''(\omega)$ de $T = 128$ K con la diferentes VDOS experimentales y calculadas de la 2O-A. El resultado obtenido se presenta en la figura 5.7. A partir de los espectros vibracionales de la fase ortorrómbica ordenada y la fase monoclinica estadística-

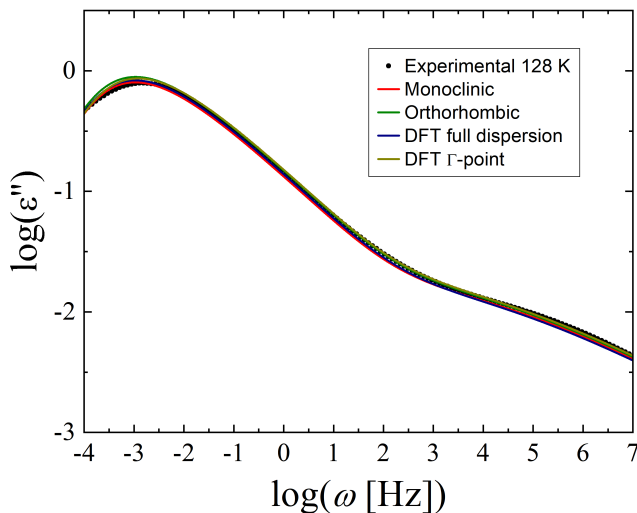


Figura 5.7: Ajuste de la permitividad imaginaria $\varepsilon''(\omega)$ experimental de la fase monoclinica de 2O-A medido a 128K [2] a partir del modelo teórico propuesto usando las diferentes entradas VDOS: espectro INS experimental de las fases M y O, VDOS calculada en el punto Γ y VDOS calculada con las contribuciones de las curvas de dispersión.

mente desordenada obtenemos valores de la permitividad imaginaria $\varepsilon''(\omega)$ con diferencias prácticamente inapreciables. Las VDOS de los cálculos DFT de la fase ordenada, tanto la obtenida únicamente con el punto Γ , donde solo hay contribución de los modos ópticos, como la obtenida con las dispersiones de fonones, también conllevan a los mismos resultados en la respuesta dieléctrica. Por lo tanto, tomando el conjunto de las 4 VDOS en el modelo, se logra reproducir correctamente el espectro dieléctrico experimental que contiene las dos relajaciones α y β . Este resultado indica que la susceptibilidad dieléctrica no es sensible a los detalles finos de la curva de VDOS, que son muy parecidas entre sí. La VDOS en la región de baja energía está dominada por modos libracionales que son la base para los mecanismos reorientacionales de las moléculas de 2O-A en la fase monoclinica.

La figura 5.8(a) muestra los ajustes de los datos experimentales para varias temperaturas de $\varepsilon''(\omega)$ usando únicamente el espectro INS experimental de la fase monoclinica como magnitud de entrada. Para los ajustes se ha asumido que tanto

Tabla 5.2: Parámetros de la función de memoria $\nu(t)$ (ecuación A.5) obtenidos del ajuste de los espectros dieléctricos experimentales de 2O-A en fase monoclinica.

Temperature	b_1	τ_1 (segundos)	b_2	τ_2 (segundos)	ν_2
128 K	0.39	418.04	0.225	$7,4 \cdot 10^{-5}$	0.023
130 K	0.40	200.47	0.21	$5,00 \cdot 10^{-5}$	0.021
132 K	0.40	144.76	0.19	$1,77 \cdot 10^5$	0.02
134 K	0.38	69.09	0.18	$9,60 \cdot 10^{-6}$	0.02
136 K	0.40	32.00	0.18	$9,60 \cdot 10^{-6}$	0.025
154 K	0.46	0.222	*	*	0
178 K	0.50	0.0016	*	*	0
202 K	0.53	$3,5 \cdot 10^{-5}$	*	*	0

$D(\omega_p)$ como el factor global de escala de las exponenciales deformadas, ν_0 , son independientes de la temperatura. La tabla 5.2 muestra los valores obtenidos para los parámetros de la función $\nu(t)$ (ecuación A.5 del apéndice A). Los tiempos de relajación dieléctrica para las dos relajaciones se han representado en la figura 5.8(b) en superposición a los datos publicados para comprobar la validez del modelo. Se ha obtenido una gran concordancia entre los espectros de permitividad imaginaria experimental y los obtenidos a partir del modelo así como en la dependencia con la temperatura de los tiempos de relajación calculadas con los tiempos de relajación experimentales publicados en [2].

Con el fin de observar la validez del modelo en otros sólidos moleculares orientacionalmente desordenados, se ha procedido a estudiar el caso de los freones F112 y F113 [16, 17]. Estos dos compuestos presentan una dinámica relajacional cooperativa de tipo α , con la diferencia de que en el caso del F112 aparece una relajación secundaria β , que se manifiesta a temperaturas cercanas a la transición vítrea, mientras que para el freón F113 esta relajación está ausente. Para este último, por lo tanto, se ha aplicado el modelo usando $\nu_2 = 0$ para suprimir la existencia del segundo proceso de relajación.

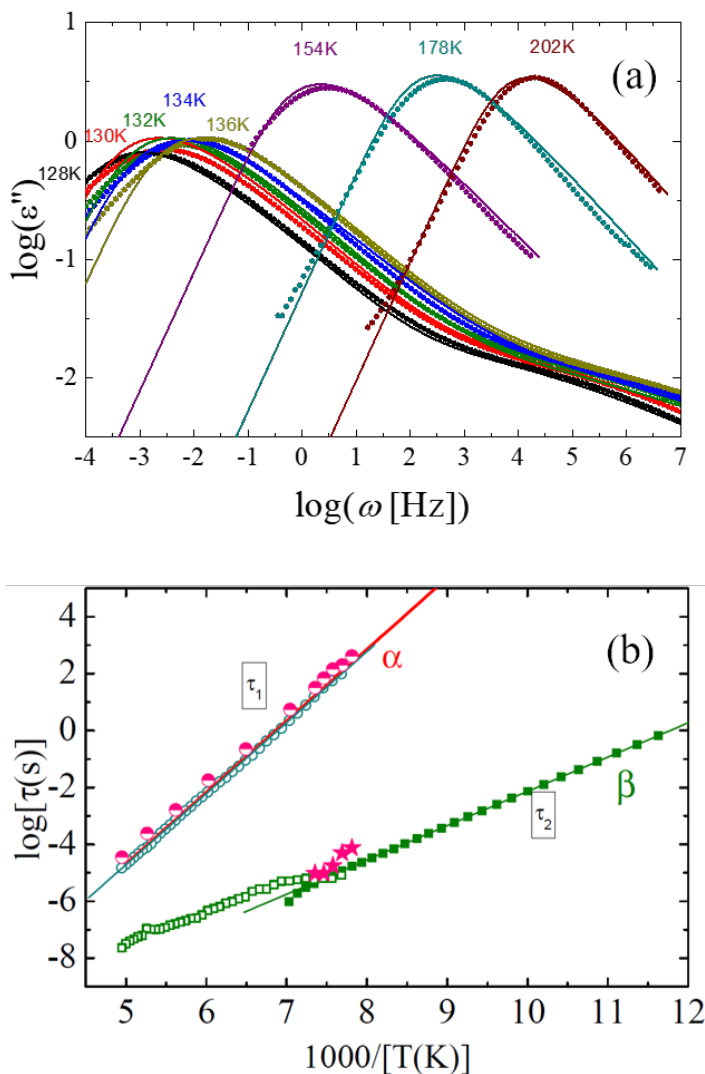


Figura 5.8: (a) Ajuste de la permitividad imaginaria $\varepsilon''(\omega)$ experimental de la fase monoclinica de 2O-A [2] a varias temperaturas usando el espectro vibracional de la fase monoclinica en el modelo teórico propuesto. (b) Representación de los tiempos de relajación en función de $1000/T$ para los diferentes procesos de relajación: valores experimentales de las relajaciones α (círculos vacíos) y β (cuadrados llenos verdes). Valores calculados con el Coupling Model (CM) (cuadrados vacíos). Los símbolos rosas representan los valores calculados a partir del modelo teórico propuesto.

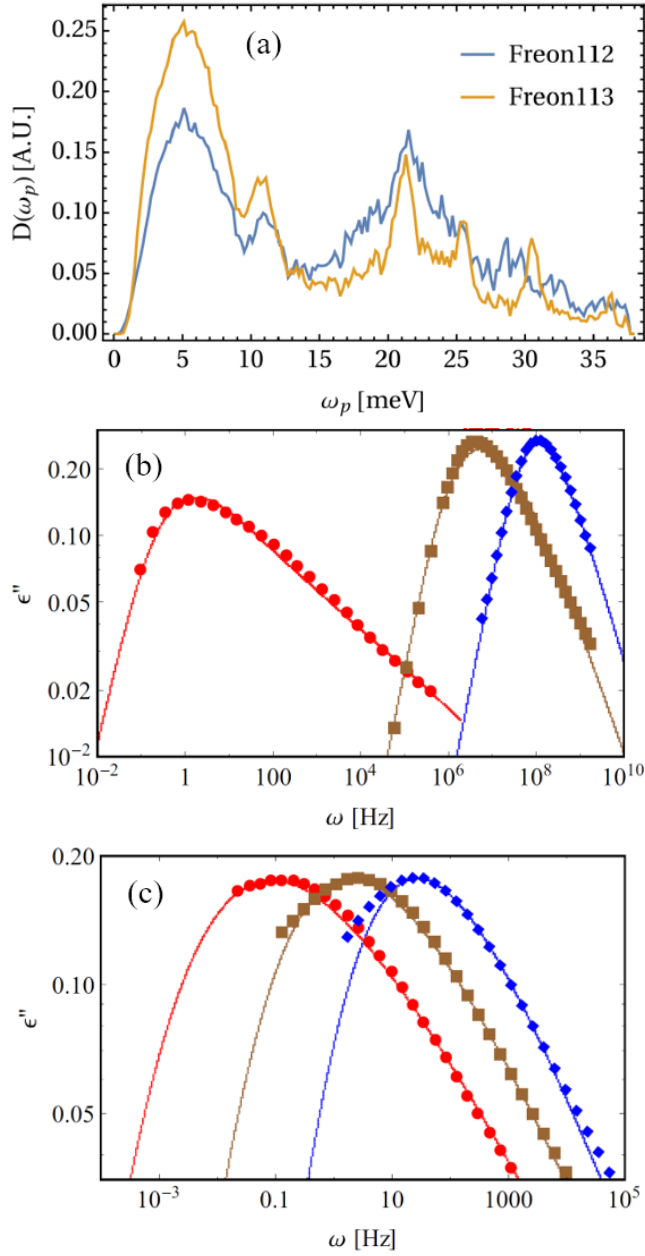


Figura 5.9: (a) VDOS experimental de los freons F112 (azul) y F113 (amarillo). Los datos de F112 y F113 están publicados en [16] y [17], respectivamente. (b) Ajuste de los datos experimentales de los espectros $\epsilon''(\omega)$ de F112 [18] a temperaturas 91 K (rojo), 115 K (marrón) y 131 K (azul). (c) Ajuste de los datos experimentales de los espectros $\epsilon''(\omega)$ de F113 [17] a temperaturas 72 K (rojo), 74 K (marrón) y 76 K (azul).

La figura 5.9 muestra en el panel (a) las VDOS experimentales hasta casi 40 meV para los freones F112 y F113. En los paneles (b) y (c) se muestran los resultados de los ajustes de los espectros $\varepsilon''(\omega)$ experimentales de tres temperaturas seleccionadas, usando el modelo propuesto con la entrada de las VDOS experimentales. Observamos también en este caso una muy buena concordancia entre el modelo teórico y los datos experimentales evidenciando que la dinámica del estado ergódico ($T > T_g$) viene impuesta directamente por los estados vibracionales accesibles, que aportan mecanismos a alta temperatura para inducir los movimientos de reorientación molecular.

5.6. Conclusiones

En este capítulo se ha medido el espectro INS de la 2O-A en las fases de baja temperatura de estructura monoclinica, con desorden ocupacional en las posiciones del oxígeno, y de estructura ortorrómbica ordenada, que ha servido como fase de referencia para el estudio del rol del desorden. Las diferencias entre los espectros, principalmente de la región de baja energía, indican que la tendencia en la distorsión de la densidad de estados vibracional, provocada por el desorden de la fase monoclinica, es promover estados vibracionales de baja energía ablandando los modos ya presentes en la fase ortorrómbica. El primer máximo observado en la diferencia de los espectros coincide con el pico de tipo *boson peak* de la representación del espectro INS reducido al modelo de Debye.

Para interpretar los espectros y determinar la naturaleza de los modos de la región de baja energía se han realizado cálculos de dinámica de red en el marco de *ab initio* DFT de la fase de referencia de estructura ortorrómbica ordenada. Los resultados de los cálculos en el punto Γ (centro de la 1ZB) muestran un conjunto discreto de modos distribuidos hasta 212 meV con buena concordancia con los modos intramoleculares del espectro INS experimental. Además, al igual que en el caso de los halometanos (capítulo 3), se ha encontrado un conjunto de modos ópticos de baja energía por debajo de 20 meV de caracter translacional/libracional que están fuertemente acoplados a la red. Los cálculos se han extendido hasta el límite de la 1ZB y se han generado las ramas de dispersión de fonones hasta 20

meV. Los modos ópticos de más baja energía solapan en rango energético con los modos acústicos en la frontera de la 1ZB. El resultado puede ser extensible a la fase monoclinica, donde las ramas, acústicas y ópticas de baja energía, tienden a sufrir desplazamientos hacia energías más bajas. Este hecho manifiesta que la anomalía BP en 2O-A está relacionada con el conjunto de modos ópticos blandos acoplados a las vibraciones acústicas.

Finalmente, a partir de un modelo teórico basado en la ecuación generalizada de Langevin, se ha estudiado la conexión entre la VDOS de 2O-A con la dinámica de reorientación molecular de la fase monoclinica que da lugar a los procesos de relajación α y β evidenciados en los espectros dieléctricos de la permitividad dieléctrica imaginaria. Tomando como magnitud de entrada en el modelo la VDOS experimental, ha sido posible reproducir con poca discrepancia los dos procesos bien diferenciados. Los tiempos de relajación obtenidos del ajuste de los datos con este modelo coinciden con los tiempos de relajación obtenidos por métodos canónicos donde se es usual el uso de funciones fenomenológicas de tipo Havriliak-Negami. Este resultado muestra el potencial del modelo a ser usado para el estudio de mecanismos básicos que dan lugar a los procesos de relajación en los sistemas desordenados. Además, el hecho de que la dinámica, expresada a través de los tiempos de relajación obtenidos a través de la permitividad dieléctrica (parte imaginaria) se reproduzca de forma casi idéntica en este modelo nos confirma la validez de (i) las medidas experimentales de la densidad de estados en ambas fases y (ii) la validez del cálculo DFT realizado para la fase ortorrómbica y su similitud con la densidad de estados de la fase monoclinica.

Bibliografía

- [1] P. Negrier, M. Barrio, M. Romanini, J. Ll. Tamarit, D. Mondieig, A. I. Krivchikov, L. Kepinski, A. Jezowski, and D. Szewczyk, “Polymorphism of 2-adamantanone,” *Crystal Growth & Design*, vol. 14, no. 5, pp. 2626–2632, 2014.
- [2] M. Romanini, P. Negrier, J. Ll. Tamarit, S. Capaccioli, M. Barrio, L. C. Pardo, and D. Mondieig, “Emergence of glassy-like dynamics in an orientationally ordered phase,” *Phys. Rev. B*, vol. 85, p. 134201, Apr 2012.
- [3] D. Szewczyk, A. Jeżowski, G. A. Vdovichenko, A. I. Krivchikov, F. J. Bermejo, J. Ll. Tamarit, L. C. Pardo, and J. W. Taylor, “Glassy dynamics versus thermodynamics: the case of 2-Adamantanone,” *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 119, no. 26, pp. 8468–8474, 2015. PMID: 26073682.
- [4] D. Colognesi, M. Celli, F. Cilloco, R. J. Newport, S. Parker, V. Rossi-Albertini, F. Sacchetti, J. Tomkinson, and M. Zoppi, “Tosca neutron spectrometer: the final configuration,” *Applied Physics A*, vol. 74, no. 1, pp. s64–s66, 2002.
- [5] “STFC, ISIS Muon and Neutron Source: TOSCA neutron spectrometer.” Disponible online en <https://www.isis.stfc.ac.uk/Pages/Tosca.aspx>.
- [6] R. S. Pinna, S. Rudić, S. F. Parker, J. Armstrong, M. Zanetti, G. Škoro, S. P. Waller, D. Zacek, C. A. Smith, M. J. Capstick, D. J. McPhail, D. E. Pooley, G. D. Howells, G. Gorini, and F. Fernandez-Alonso, “The neutron guide upgrade of the toska spectrometer,” *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, vol. 896, pp. 68 – 74, 2018.
- [7] O. Arnold, J. Bilheux, J. Borreguero, A. Buts, S. Campbell, L. Chapon, M. Doucet, N. Draper, R. Ferraz Leal, M. Gigg, V. Lynch, A. Markvardsen, D. Mikkelsen, R. Mikkelsen, R. Miller, K. Palmen, P. Parker, G. Passos, T. Perring, P. Peterson, S. Ren, M. Reuter, A. Savici, J. Taylor, R. Taylor, R. Tolchenov, W. Zhou, and J. Zikovsky, “Mantid—data analysis and

- visualization package for neutron scattering and μ -sr experiments,” *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, vol. 764, pp. 156–166, 2014.
- [8] S. J. Clark, M. D. Segall, C. J. Pickard, P. J. Hasnip, M. J. Probert, K. Refson, and M. C. Payne, “First principles methods using CASTEP,” *Z. Kristall.*, vol. 220, pp. 567–570, 2005.
- [9] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, “Generalized Gradient Approximation Made Simple,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 77, pp. 3865–3868, 1996.
- [10] A. Tkatchenko and M. Scheffler, “Accurate Molecular Van Der Waals Interactions from Ground-State Electron Density and Free-Atom Reference Data,” *Physical Review Letter*, vol. 102, p. 073005, 2009.
- [11] H. Shintani and H. Tanaka, “Universal link between the boson peak and transverse phonons in glass,” *Nature materials*, vol. 7, no. 11, p. 870, 2008.
- [12] A. I. Chumakov, G. Monaco, A. Monaco, W. Crichton, A. Bosak, R. Rüffer, A. Meyer, F. Kargl, L. Comez, D. Fioretto, *et al.*, “Equivalence of the boson peak in glasses to the transverse acoustic van hove singularity in crystals,” *Physical Review Letters*, vol. 106, no. 22, p. 225501, 2011.
- [13] B. Cui, J. F. Gebbia, M. Romanini, S. Rudić, R. Fernandez-Perea, F. J. Bermejo, J. Ll. Tamarit, and A. Zaccone, “Secondary relaxation in the terahertz range in 2-adamantanone from theory and experiments,” *Phys. Rev. B*, vol. 101, p. 104202, Mar 2020.
- [14] R. Zwanzig, “Nonlinear generalized langevin equations,” *Journal of Statistical Physics*, vol. 9, no. 3, pp. 215–220, 1973.
- [15] B. Cui, R. Milkus, and A. Zaccone, “Direct link between boson-peak modes and dielectric α -relaxation in glasses,” *Physical Review E*, vol. 95, p. 022603, 2017.
- [16] I. V. Sharapova, A. I. Krivchikov, O. A. Korolyuk, A. Jezowski, M. Rovira-Esteva, J. Ll. Tamarit, L. C. Pardo, M. D. Ruiz-Martin, and F. J. Bermejo,

- “Disorder effects on heat transport properties of orientationally disordered crystals,” *Physical Review B*, vol. 81, p. 094205, 2010.
- [17] A. Vispa, M. Romanini, M. A. Ramos, L. C. Pardo, F. J. Bermejo, M. Hassaine, A. I. Krivchikov, J. W. Taylor, and J. Ll. Tamarit, “Thermodynamic and kinetic fragility of freon 113: The most fragile plastic crystal,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 118, p. 105701, Mar 2017.
- [18] L. C. Pardo, P. Lunkenheimer, and A. Loidl, “ α and β relaxation dynamics of a fragile plastic crystal,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 124, no. 12, p. 124911, 2006.

Capítulo 6

Anomalías vítreas de baja temperatura en 1-fluoro-adamantano

6.1. Introducción

Los sistemas desordenados que pueden presentar un estado vítreo (no ergódico) por debajo de cierta temperatura, generalmente presentan una serie de anomalías universales de baja temperatura [1, 2]. Entre todas ellas encontramos el llamado *boson peak* BP, manifestado en el calor específico como un pico ancho en la representación reducida al modelo de Debye C_p/T^3 en función de la temperatura T , en la región de bajas temperaturas (4 – 12 K). Esta magnitud está relacionada con la densidad de estados vibracional VDOS, $g(\omega)$, por lo que el BP de los vidrios proviene de un exceso de estados vibracionales en comparación con los material cristalinos totalmente ordenados. Este exceso se manifiesta en la representación reducida $g(\omega)/\omega^2$ en función de la frecuencia de vibración ω como un pico con máximos típicamente en $\omega_{BP} \approx 2 - 5$ meV (~ 1 THz) [3].

El estudio que se presenta en este capítulo corresponde a otro derivado del adamantano ($C_{10}H_{16}$), el 1-fluoro-adamantano (de aquí en adelante abreviado co-

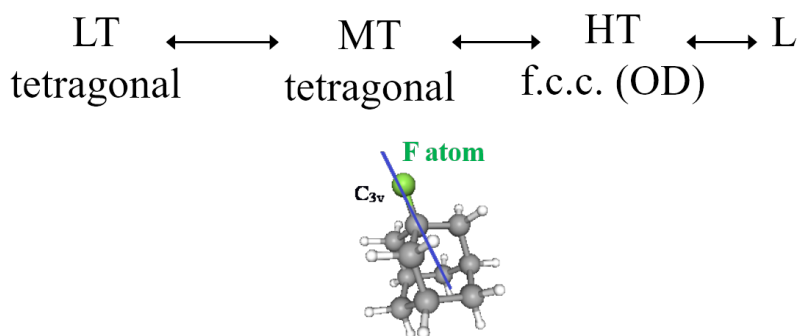


Figura 6.1: Esquema de la secuencia de fases del compuesto 1F-A. La transición MT→LT es una transición *grupo-subgrupo* de segundo orden. Representación de la molécula de 1F-A con indicación del eje de simetría C_{3v} .

mo 1F-A). La molécula de 1F-A, con fórmula química $C_{10}H_{15}F$, se obtiene de la sustitución de un átomo de hidrógeno del adamantano por un átomo de flúor que queda enlazado a un carbono terciario con un enlace simple (molécula representada en la figura 6.1). Esta molécula es rígida, de forma pseudoglobular con simetría C_{3v} y momento dipolar molecular orientado en la dirección del enlace C-F que corresponde al eje de simetría de orden 3.

El compuesto 1F-A presenta una secuencia de fases sólidas desordenadas, que está representada en el esquema de la figura 6.1. Bajo el enfriamiento de la fase líquida, 1F-A cristaliza a 525 K en una fase orientacionalmente desordenada (OD) de alta simetría, con estructura f.c.c (grupo espacial $Fm\bar{3}m$ y $Z = 4$ moléculas por celda unidad) [4, 5]. Esta fase OD de alta temperatura (HT), que se mantiene estable hasta 225 K, ha sido completamente caracterizada por diferentes técnicas [4, 6–10]: análisis térmico, difracción de rayos X, NMR, dispersión Raman, espectroscopía dieléctrica, dispersión incoherente cuasielástica de neutrones QENS. El desorden orientacional de la fase HT se debe a que las moléculas de 1F-A presentan, con la misma probabilidad, 8 orientaciones de equilibrio, dotando al átomo de F un factor de ocupación de 1/8. En esta fase, el desorden dinámico consiste en saltos rotacionales de gran ángulo entre las 8 orientaciones equivalentes. Enfriando la fase HT de 1F-A, el compuesto transforma a una fase intermedia tetragonal (MT)

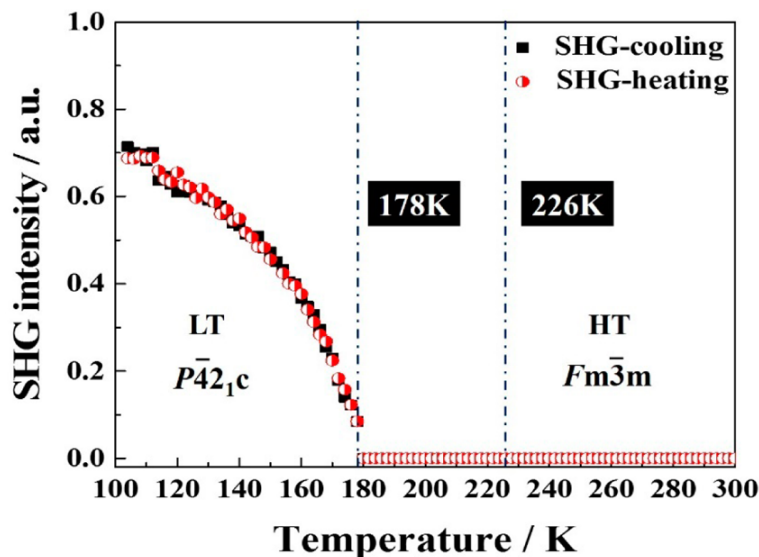


Figura 6.2: Curvas de generación del segundo armónico en función de la temperatura correspondientes a la transición *grupo-subgrupo* del compuesto 1F-A. La señal aparece/desaparece a 178 K y crece al disminuir la temperatura hasta 100 K. Figura extraída de [11].

de grupo espacial $P4_2/nmc$ y $Z = 2$ moléculas por celda unidad. Esta transición conlleva discontinuidades en el volumen y en la entropía, lo que revela el carácter de primer orden de la transición. En la transformación $HT \rightarrow MT$ se produce una reducción de simetría que implica, consecuentemente, una reducción en el número de orientaciones de equilibrio de la molécula. El átomo de F adquiere, por lo tanto, un factor de ocupación de $1/4$.

La fase tetragonal MT se consideraba la fase estable de baja temperatura. Sin embargo, a partir de medidas recientes de generación de segundo armónico en función de la temperatura (TS-SHG) [11], se ha evidenciado la existencia de una transición de segundo orden de tipo *grupo-subgrupo* a 178 K, produciendo la verdadera fase de baja temperatura (LT) de estructura tetragonal, con grupo de espacio $P\bar{4}_2c$, y con $Z = 2$ moléculas por celda unidad (figura 6.2). La transición $MT \rightarrow LT$ no conlleva un cambio en el factor de ocupación del átomo de F, y, la dinámica de relajación estudiada por espectroscopía dieléctrica [6] no manifiesta ningún cambio de comportamiento al atravesar la temperatura de transición

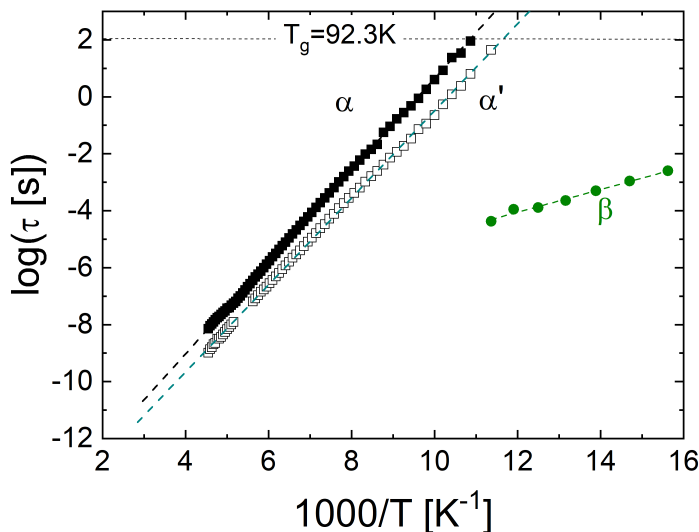


Figura 6.3: Logaritmo de los tiempos de relajación molecular del 1F-A obtenidos por espectroscopía dieléctrica en función de $1000/T$. Se puede observar que no hay un cambio en el comportamiento al atravesar la temperatura de transición. Figura adaptada de [6].

MT→LT, como se puede ver en los tiempos de relajación dieléctrica de figura 6.3. En la transformación se rompe la alineación de los enlaces C-F (eje C_{3v}) con los ejes **a** y **b** de la red cristalina al enfriar el compuesto (figura 6.4). Como consecuencia, se rompe la centrosimetría de la red provocando la aparición de la señal del segundo armónico. Tanto la estructura tetragonal como el grado de desorden se mantienen en la fase LT. La señal SHG aparece (desaparece) al enfriar (calentar) el compuesto 1F-A y se intensifica al disminuir la temperatura por debajo de 178 K debido a que el ángulo de desviación del enlace C-F respecto los ejes **a** y **b** incrementa. La fase LT puede ser enfriada hasta muy bajas temperaturas de manera que la dinámica reorientacional inherente quede congelada y por lo tanto produciendo una fase no ergódica de baja temperatura.

Con el fin de caracterizar las anomalías universales de baja temperatura, asociadas a los vidrios, que puedan manifestarse en el compuesto de 1F-A, se ha estudiado experimentalmente su calor específico, especialmente en la fase LT en

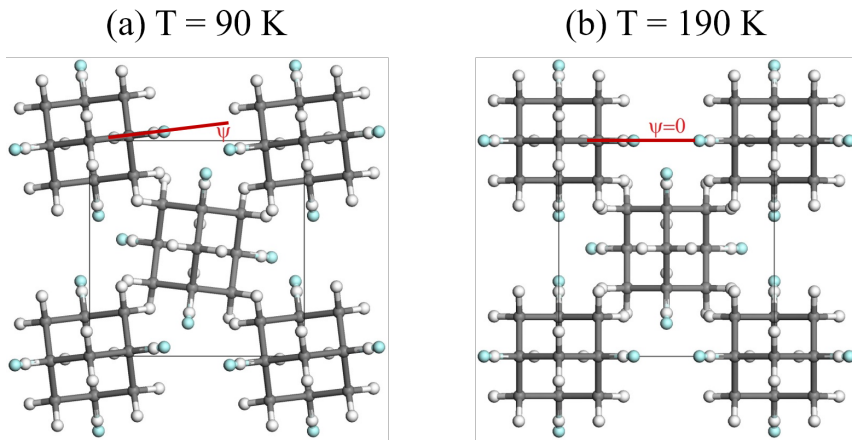


Figura 6.4: Estructura cristalina del compuesto 1F-A: (a) fase LT a 90 K y (b) fase MT a 190 K. El factor de ocupación del átomo de F es $1/4$ y se mantiene en cada una de las fases (LT y MT), cuya transición es a 178 K. Figura adaptada de [11].

el régimen no ergódico. Además, se ha obtenido la densidad de estados vibracional VDOS de la fase LT a partir de medidas INS obtenidas con el espectrómetro MARI de *ISIS, Neutron and Muon source* en la región de interés de baja energía (hasta 15 meV). Este compuesto no manifiesta una fase totalmente ordenada de mínima entropía que pueda servir de referencia para el estudio del rol del desorden en las anomalías universales de los vidrios a bajas temperaturas. Por esta razón, los resultados obtenidos se han comparado con otros resultados similares publicados en [12–14] correspondientes a otros derivados del adamantano que también presentan fases desordenadas similares al compuesto de 1F-A. Adicionalmente, la VDOS del 1F-A se ha obtenido mediante simulaciones de dinámica molecular *ab initio* (AIMD) basados en la teoría DFT. Del análisis se ha evidenciado que la fase LT del 1F-A presenta características totalmente compatibles con la anomalía BP, que está fuertemente correlacionada con los primeros modos ópticos de baja energía. Aun así, la representación reducida al modelo de Debye del calor específico C_p/T^3 no presenta signos de la existencia de un término lineal adicional ($C_p \sim T$), generalmente asignado a la presencia de *Two-Level Systems* (TLS) [15, 16].

6.2. Métodos experimentales y computacionales

El compuesto 1F-A se ha obtenido de la empresa ABCR, con pureza del 99 % y se ha usado sin ningún tratamiento adicional. Con el uso de una prensa hidráulica ($1500 \text{ kg}\cdot\text{cm}^{-2}$) se ha obtenido una pastilla comprimida de 1F-A desde la muestra en polvo.

En colaboración con el *Institute of Low Temperature and Structure Research, Polish Academy of Science* en Wrocław, Polonia, se han llevado a cabo medidas del calor específico del 1F-A en el rango de temperaturas 1,8 – 250 K. Estas medidas se han realizado con el uso de un calorímetro (PPMS) de *Quantum Design Inc.* operando en modo de calor específico. La masa de la muestra ha sido de 9.4 mg, y la masa molecular se ha calculado de la estequiometría ($154.22 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$). Los datos experimentales del calor específico se han obtenido con resolución experimental menor al 1 %.

La densidad de estados vibracional de este compuesto se ha determinado a partir de medidas experimentales de dispersión inelástica de neutrones INS realizadas en *ISIS, Pulsed Neutron and Muon Source of the Rutherford Appleton Laboratory* (Oxfordshire, UK) usando el espectrómetro de geometría directa MARI. Los detalles de este instrumento pueden encontrarse en la subsección 2.4.4.1. La muestra (de masa $m \approx 2 - 3 \text{ g}$) se ha introducido en una celda de aluminio de geometría anular diseñado para muestras en polvo, asegurando un 10 – 15 % de dispersión de neutrones. Posteriormente, la muestra se ha enfriado hasta una temperatura de 5 K usando el sistema de refrigeración CCR. El espectro INS de la fase LT de 1F-A se ha obtenido a esta temperatura con una energía de los neutrones incidentes de 15 meV que es seleccionada mediante el Fermi Chopper de tipo Gd-Chopper con rotación de 200 Hz. La configuración escogida asegura una resolución espectral de $\delta E/E_i \sim 3\%$.

Los datos experimentales se han obtenido usando el software Mantid [17] en modo de instrumento MARI que permite la reducción de los datos para la conversión de los datos en RAW a espectros $S(Q, \omega)$. El proceso de reducción de los datos tiene en cuenta correcciones de la celda vacía, que incluyen la señal de fondo. El espectro $S(\omega)$ se ha obtenido a partir de la proyección del mapa completo

en el espacio (Q, ω) sobre el eje de frecuencias ω (idénticamente, sobre el eje de energías transferidas $E_{tr} = \hbar\omega$) mediante la integral 2.29 descrita en la subsección 2.4.4. Finalmente, la densidad de estados vibracional, $g(\omega)$, se ha calculado mediante el uso del algoritmo *ComputeIncoherentDOS* de Mantid, que convierte los datos experimentales $S(Q, \omega)$ en el espectro vibracional $g(\omega)$. El algoritmo asume para muestras policristalinas la aproximación incoherente de eventos simples de dispersión (los detalles del algoritmo están disponibles online en [18]).

Los cálculos *ab initio* DFT se han realizado mediante el uso del *software* VASP [19] con el fin de obtener la densidad de estados vibracional VDOS de la fase LT del compuesto 1F-A. Las funciones de onda han sido representadas en una base de ondas planas truncada a 650 eV con una discretización del espacio recíproco obtenida mediante un muestreo Monkhorst-Pack de $4 \times 4 \times 3$ [20]. Los cálculos se han basado en el funcional de intercambio y correlación XC de tipo PBEsol [21] con correcciones de dispersión usando el método de Grimme DFT-D3 [22]. La red usada se corresponde con la fase LT desordenada de 1F-A cuyos parámetros de red han sido optimizados por medio de la relajación de la geometría a temperatura cero. En los cálculos se han considerado cuatro micro-configuraciones distintas de la celda unidad con los átomos de F dispuestos de manera desordenada con el fin de plasmar de algún modo el desorden ocupacional de 1F-A. En primer lugar, se han realizado cálculos de dinámica de red mediante los métodos de *Density Functional Perturbational Theory* (DFPT) [19] (ver subsección 2.5.2). El espectro en frecuencias de los modos normales de vibración se ha estimado en la aproximación de potenciales armónicos, en el centro de la zona de Brillouin (punto Γ del espacio recíproco con $\mathbf{q}^\Gamma = (0, 0, 0)$). Para obtener la densidad de estados vibracional $g(\omega)$ incluyendo los efectos anarmónicos del sistema se han realizado cálculos largos de dinámica molecular *ab initio* AIMD, de ~ 100 ps, a temperatura fija de 100 K y para el volumen de equilibrio correspondiente. La densidad de estados vibracional se obtiene por medio de la transformada de Fourier de la función de autocorrelación de velocidades $\langle \mathbf{v}(t) \cdot \mathbf{v}(0) \rangle$ [23]. Las simulaciones AIMD se han realizado teniendo en cuenta una supercelda con 432 átomos.

6.3. Resultados y Discusión

En esta sección se muestran los resultados experimentales del calor específico obtenidos para una muestra de 1F-A. La región de interés de baja temperatura se analiza y se compara con resultados de otros 2 derivados del adamantano. Seguidamente, se presentan los resultados de las medidas de la VDOS del 1F-A obtenidas por experimentos de INS, con la finalidad de conectar las anomalías presentes en el calor específico con las propiedades vibracionales del compuesto. Paralelamente, se discuten los resultados experimentales con los obtenidos de manera computacional por medio de simulaciones AIMD.

La figura 6.5 (a) muestra el calor específico C_p (en calentamiento) en función de la temperatura T del compuesto 1F-A en el rango completo de temperaturas explorado (1,8 – 250 K). Se han observado las transiciones de la secuencia de fases descrita anteriormente y representada en el esquema de la figura 6.1. Además de la transición de primer orden MT→HT a 227 K, se observa una clara anomalía térmica entre 170 y 195 K, correspondiente a la transición continua LT→MT, con un máximo en 186 K y magnitud $7.5 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$.

La forma del calor específico en función de la temperatura en la transición LT→MT es bastante simétrica a los lados de la temperatura crítica T_c (temperatura de la transición de segundo orden). El resultado es coherente con el exponente crítico β encontrado para el parámetro de orden, $\eta \propto (T - T_c)^{-\beta}$, de esta transición. Este parámetro de orden está relacionado tanto con el ángulo ψ de los enlaces C-F respecto los ejes de la celda tetragonal **a** y **b** (figura 6.4), como con la intensidad de la señal del segundo armónico generado en la fase LT (que se desvanece en la fase MT centrosimétrica) [11]. A partir de medidas de espectroscopia dieléctrica [6], se ha determinado que el compuesto 1F-A presenta una dinámica de relajación correspondiente a saltos reorientacionales de las moléculas entre sus 4 orientaciones de equilibrio definidas por las cuatro posibles ocupaciones del átomo de F. Esta dinámica se congela a una temperatura de 92 K, temperatura umbral por debajo de la cual los tiempos de relajación superan los 100 s. Este umbral corresponde a la definición de la temperatura de transición vítrea sin importar el tipo de desorden congelado. En este estudio, el calor específico manifiesta un salto pequeño, pero

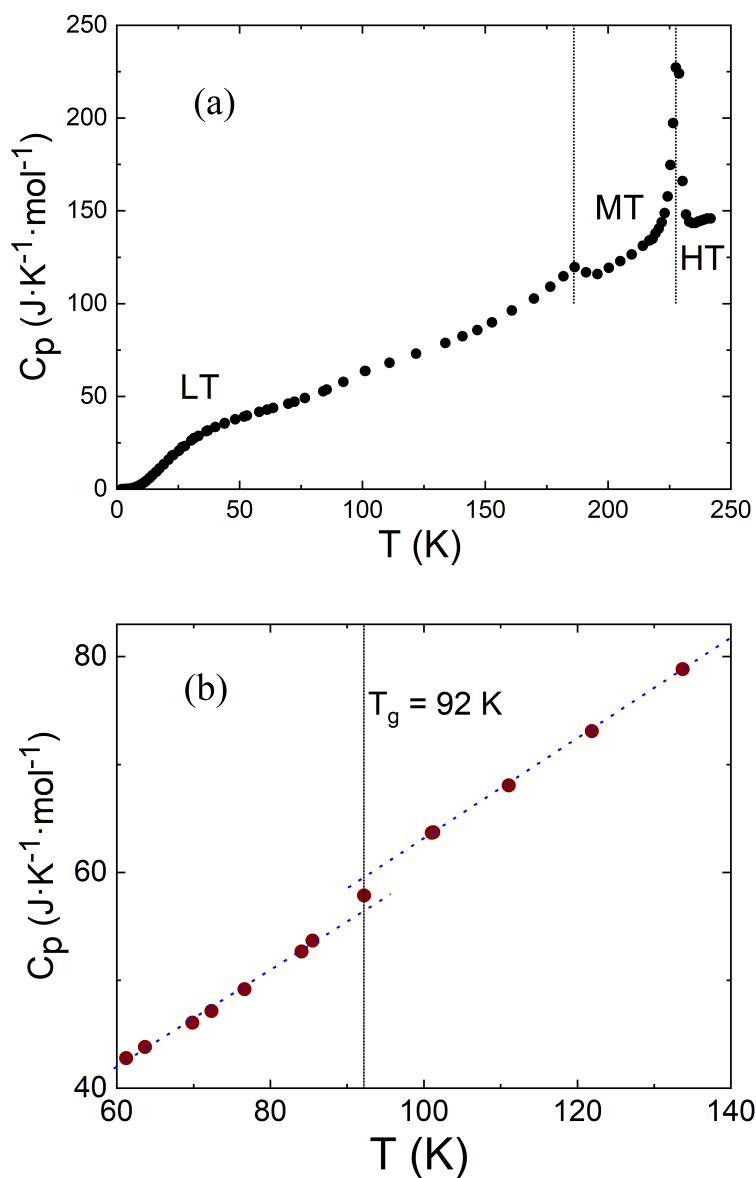


Figura 6.5: (a) Calor específico experimental C_p del compuesto 1F-A en función de la temperatura T medido entre 1.8 K y 250 K. (b) Ampliación de la región 60 – 140 K. La temperatura de transición vítrea está indicada con una línea vertical a 92 K.

medible, en C_p alrededor de 90 K (figura 6.5 (b)) que aparece como consecuencia de la activación de los grados de libertad congelados provenientes del desorden ocupacional de los átomos de fluoro en la fase LT.

Algunas de las características universales asociadas al estado vítreo están relacionadas con el comportamiento del calor específico a bajas temperaturas. Entre ellas tenemos el comportamiento lineal con la temperatura ($C_p \sim T$), de origen no electrónico, y una violación de la teoría de Debye ($C_{p,D} \sim T^3$) que aparece como consecuencia de un exceso en la densidad de estados vibracional (VDOS) por encima de la contribución de Debye, $g_D(\omega) \sim \omega^2$. De acuerdo con [24], la descripción más general del calor específico $C_p(T)$ a bajas temperaturas viene dada por la siguiente expresión:

$$C_p(T) = C_{TLS}T + C_D(T/\theta_D)^3 + C_{sm}T^5, \quad (6.1)$$

donde C_{TLS} representa el coeficiente de la contribución lineal asociado a eventos de efecto túnel cuántico entre dos estados de energía similar (*Two-Level System*, TLS) [16, 25], $C_D = 12\pi^4 R/5$ (con R siendo la constante universal de los gases ideales) representa la contribución de Debye caracterizada por la temperatura de Debye, θ_D , y el coeficiente C_{sm} proviene del exceso de vibraciones cuasilocalizadas (también conocidos como modos blandos de vibración) [26, 27].

La figura 6.6 (a) muestra los valores del calor específico en representación reducida al modelo de Debye C_p/T^3 en función de T del 1F-A (círculos negros) de manera que se evidencia cualquier desviación del comportamiento T^3 de Debye. Observamos un claro pico compatible con el llamado BP con una temperatura del valor máximo a $T_{bp} = T_{max} = 10,8$ K. Con el fin de determinar la contribución del término lineal, C_{TLS} , el procedimiento más adecuado consiste en realizar un ajuste de los datos en la representación C_p/T en función de T^2 . La figura 6.6(b) demuestra que la contribución del término lineal es nula ($C_{TLS} = 0$) para la fase LT del 1F-A.

A modo de comparación, las dos figuras incluyen los datos correspondientes a las fases de baja temperatura desordenadas del 2-adamantanona [14] (fase monoclinica ocupacionalmente desordenada) y del 1-ciano-adamantano [12] (fase plástica o OD) así como sus correspondientes fases estables totalmente ordenadas.

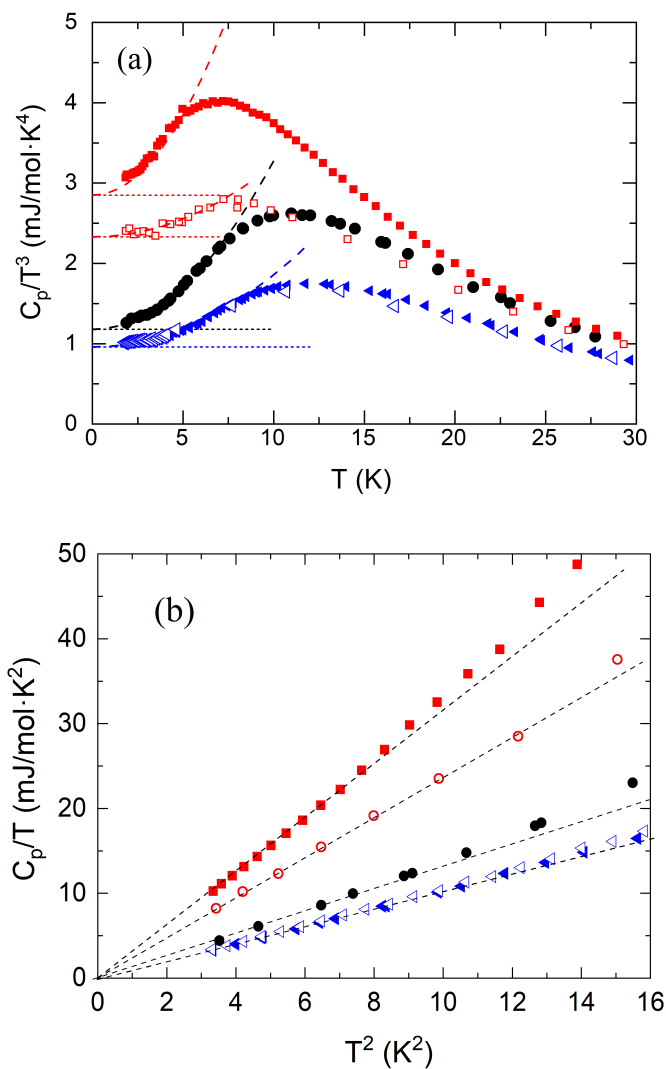


Figura 6.6: (a) Calor específico (experimental) reducido al modelo de Debye C_p/T^3 en función de la temperatura T de la fase LT desordenada del 1F-A (círculos negros) así como de otros derivados del adamantano con fases ordenadas (símbolos vacíos) y desordenadas (símbolos llenos): 1-ciano-adamantano [12] (cuadrados rojos) y 2-adamantanona [14] (triángulos azules). (b) Datos del calor específico representados como C_p/T en función de T^2 para los mismos compuestos (símbolos idénticos) que en el panel (a).

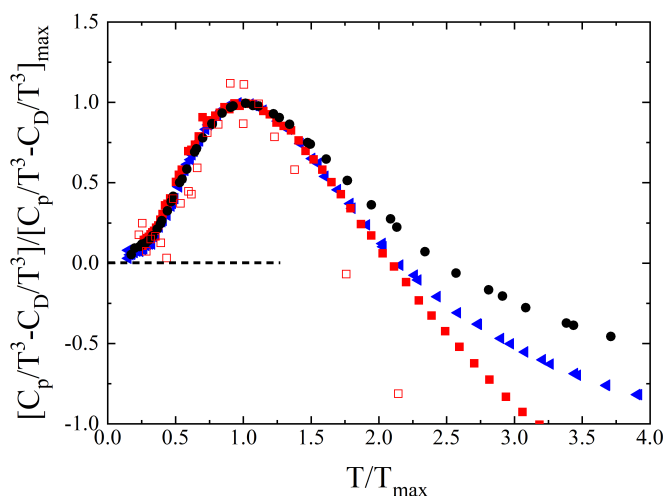


Figura 6.7: Calor específico experimental en representación $(C_p/T^3 - C_D/T^3)/(C_p/T^3 - C_D/T^3)_{max}$ en función de T/T_{max} de distintos derivados del adamantano en las fases de baja temperatura: 1F-A, 2-adamantanona y 1-ciano-adamantano. Mismo código de símbolos y colores que la figura 6.6.

En todos los casos se observa un pico ancho en representación reducida de tipo BP que se manifiesta como una desviación por encima del nivel horizontal de Debye a partir de 3 – 4 K, asociado a un exceso de modos blandos vibracionales de baja energía. Además, en todos los casos la existencia de un término lineal (TLS) es nula. La tabla 6.1 contiene el resultado de los ajustes de los datos experimentales realizados con la ecuación 6.1 tanto para el compuesto 1F-A como para los otros derivados del adamantano. Las temperaturas de Debye encontradas no están correlacionadas con el grado de desorden de la fase considerada, y aún más, los valores correspondientes a las fases ordenada y desordenada de baja temperatura del compuesto 2-adamantanona son virtualmente iguales. La figura 6.7 muestra los datos experimentales con los niveles de Debye sustraídos y normalizados al valor máximo, $(C_p/T^3 - C_D/T^3)/(C_p/T^3 - C_D/T^3)_{max}$, en función de T/T_{max} . A bajas temperaturas se puede observar la similitud en el comportamiento del calor específico de los 3 derivados del adamantano, sea cual sea el grado de desorden de la fase. Estas evidencias experimentales refuerzan la hipótesis de que la física subya-

cente a las anomalías TLS y BP debe ser ajena al carácter desordenado/ordenado del sistema.

En el capítulo 3 (publicado también en [28]) se ha discutido la competición entre modos acústicos y modos ópticos de baja energía. Concretamente, la hibridación entre ondas armónicas acústicas y modos difusivos cuasilocalizados indica que la existencia de un conjunto de fonones ópticos de baja energía que interactúan con los modos acústicos es la responsable de la aparición de una anomalía de tipo BP, sin importar el carácter ordenado/desordenado de la fase en cuestión. El desarrollo teórico propuesto por Baggioli & Zaccone publicado en [29, 30] está de acuerdo con esta idea. Bajo este punto de vista, la mayor contribución al BP viene del modo óptico de más baja energía, con frecuencia de vibración ω_0 en el centro de la zona de Brillouin. Para valores suficientemente bajos de ω_0 , este modo cuasilocalizado puede interactuar con ondas acústicas de una manera similar a la de la teoría del *avoided crossing model* [31]. Dentro de este marco teórico, la energía del primer modo óptico (de más baja energía) debería estar correlacionada con la posición del BP en el calor específico, que desde el punto de vista experimental, se ha tomado como el máximo del pico en C_p/T^3 , $T_{bp} = T_{max}$. La figura 6.8 muestra la temperatura T_{bp} determinada para los 3 compuestos en todas sus fases de baja temperatura en función de la energía E_0 del modo óptico de más baja energía extraídas de los datos de espectroscopía Raman disponibles en la literatura [10, 32, 33] (ver tabla 6.1). Se puede observar que la temperatura del BP está correlacionada linealmente con la energía E_0 del primer modo óptico. Esta correlación sugiere que el *boson peak* en estos derivados del adamantano está principalmente dominado por un conjunto de modos ópticos de baja energía, y que aquéllos de más baja energía pueden interactuar con los modos acústicos en los límites de la zona de Brillouin, tal y como se ha visto en capítulos anteriores. Además, esta inferencia no se puede asignar a la presencia de desorden (orientacional, como en el caso de 1-ciano-adamantano, u ocupacional, como en la fase monoclinica de 2-adamantanona o en la fase LT del 1F-A), sosteniendo los resultados previos [28].

Las similitudes entre los calores específicos escalados de la figura 6.6 esconde una característica adicional. Aunque no tenemos disponible una imagen real de las relaciones de dispersión para cada una de las fases de los derivados del ada-

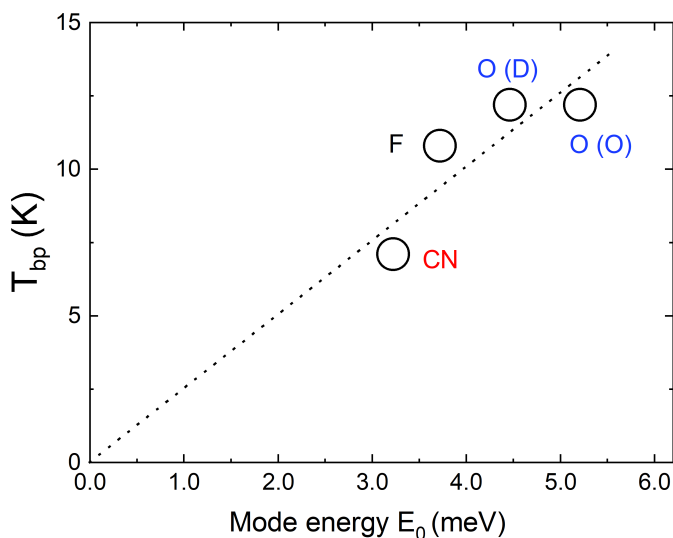


Figura 6.8: Temperatura del BP, obtenida como el máximo de C_p/T^3 , en función de la energía de primer modo óptico de baja energía para los diferentes derivados del adamantano: 1F-A (F), fases ortorrómbica ordenada (O) y monoclinica desordenada (D) de 2-adamantanona (O), y fase plástica (OD) de 1-ciano-adamantano (CN).

mantano presentados, se puede formular la siguiente hipótesis. De acuerdo con las similitudes moleculares, los modos ópticos de baja energía de carácter translacional/libracional estarán distribuidos en el mismo rango de bajas energías (entre 3 y 15 meV para la 2-adamantanona), las mayores diferencias se darán en el acoplamiento de estos modos con los fonones acústicos. Esta imagen se ha evidenciado en el capítulo anterior (publicado en [34]) en el análisis de la cooperatividad de los movimientos vibracionales revelado por los autovectores de la fase ortorrómbica ordenada de la 2-adamantanona, que aporta los mecanismos esenciales para la dinámica reorientacional de la fase monoclinica desordenada.

Adicionalmente, se ha medido el espectro vibracional INS a 5 K con el espectrómetro MARI a fin de determinar la densidad de estados vibracional del 1F-A. Los resultados del cómputo de la VDOS se presentan en la figura 6.9(a). Observamos que, del mismo modo que para la fase monoclinica desordenada del compuesto 2-adamantanona, la VDOS de la fase LT del 1F-A es suave, sin indi-

Tabla 6.1: Parámetros del calor específico a bajas temperaturas de acuerdo con la ecuación 6.1 (θ_D, C_{sm}), temperatura del máximo del BP (T_{bp}) y energía del primer modo óptico determinado por Raman (E_0) [10, 32, 33]. Compuestos: 1-fluoro-adamantano (1F-A), 2-adamantanona (2O-A) [14], 1-ciano-adamantano (1CN-A) [12]. El indicador O/D denota el carácter ordenado/desordenado de la fase.

Material/ fase(O/D)	θ_D (K)	C_{sm} (mJ/mol·K ⁶)	T_{bp} (K)	$E_b = 5T_{bp}$ (K)	E_0 (cm ⁻¹)
1F-A / LT (D)	118.1 ± 0.5	0.021	10.8	54	30
2O-A / Mono(D)	124.4	0.0086	12.2	61	36
2O-A / Ortho(O)	124.4	0.010	12.2	61	42
1CN-A / Ord.(O)	93.0	0.009	8.0	38	-
1CN-A / f.c.c.(D)	87.0	0.040	7.1	35.5	26

cios de picos bien definidos, probablemente debido a la presencia de desorden. Para precisar la normalización del espectro vibracional, la extrapolación a $\omega \rightarrow 0$ se ha llevado a cabo realizando a los puntos de baja energía un ajuste con la función $g(\omega) = g_D(\omega) + g_{sm}(\omega) = c_2\omega^2 + c_4\omega^4$, propuesto en el marco del *Soft Potential Model* (SPM). El término c_2 corresponde al coeficiente de la contribución de Debye y el término c_4 , al de los modos blandos de baja energía. Este comportamiento en VDOS es equivalente a la expresión 6.1 para el calor específico a baja temperatura, con un término TLS nulo.

En la representación $(g(\omega)/\omega^2 - g_D(\omega)/\omega^2)/(g(\omega)/\omega^2 - g_D(\omega)/\omega^2)_{max}$ en función de ω/ω_{max} de la figura 6.9 (b) se observa únicamente la anomalía de tipo BP, puesto que el nivel de Debye ya ha sido sustraído. Para este caso de estudio (1F-A), el valor de la frecuencia del máximo del BP ha sido $\omega_{max} = 3,8$ meV.

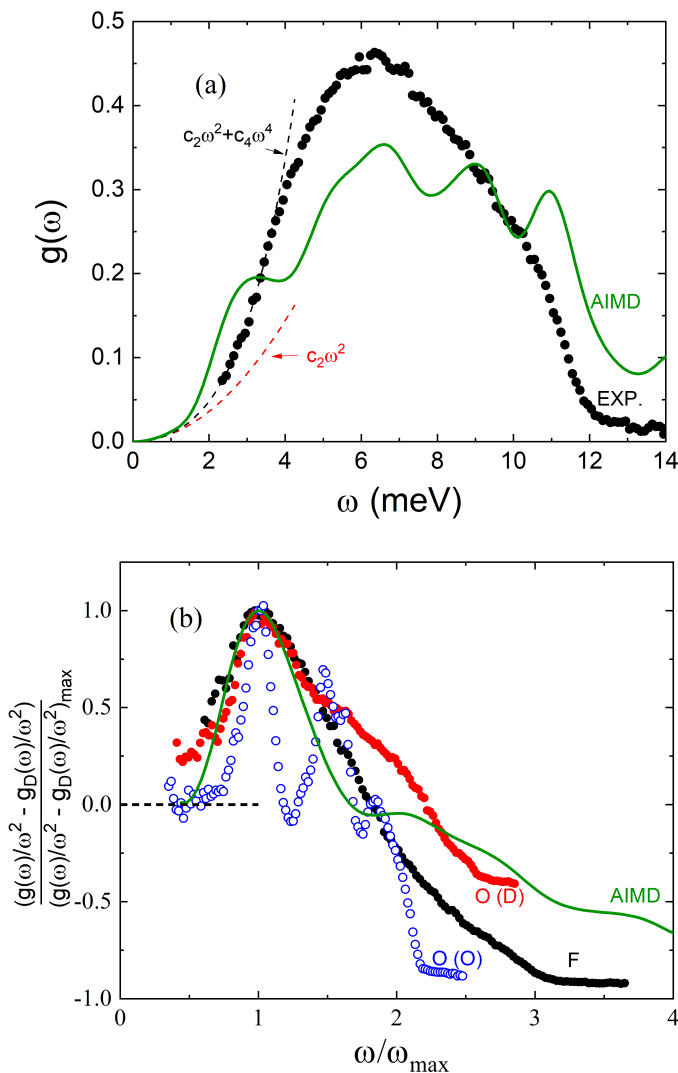


Figura 6.9: (a) VDOS experimental de la fase LT de 1F-A obtenida en MARI a 5K. La línea negra discontinua corresponde a un ajuste de tipo SPM y la línea roja discontinua muestra la contribución de Debye. (b) VDOS reducida al modelo de Debye ($g(\omega)/\omega^2$), con el nivel de Debye sustraído, y normalizado al valor máximo en función de ω/ω_{\max} para 1F-A (F) (negro) y para 2-adamantanona (O) [14] en la fase monoclinica desordenada (D) (rojo) y ortorrómbica ordenada (azul). En ambos paneles (a) y (b) la línea verde continua corresponde al resultado obtenido por el cálculo AIMD.

En esta última figura, se han superpuesto las VDOS experimentales de las dos fases de baja temperatura de la 2-adamantanona (ortorrómbica ordenada y monoclinica desordenada), de manera que queda evidenciada la similitud entre las VDOS de estos dos derivados del adamantano. Podemos ver que la fase monoclinica desordenada de la 2-adamantanona y la fase LT desordenada de 1F-A presentan el mismo comportamiento para el BP alrededor de $\omega/\omega_{max} = 1$ mientras que la fase ortorrómbica mantiene un comportamiento de tipo Debye hasta la aparición del primer pico en VDOS. En el capítulo anterior se determinó, mediante el análisis del espectro vibracional calculado para la fase ortorrómbica por *ab initio* DFT, la naturaleza del primer pico que aparece en el espectro vibracional. Los resultados mostraron el carácter libracional de los modos que dan lugar a tal pico. La fase monoclinica desordenada, por lo tanto, presenta un comportamiento suave debido a la presencia del desorden, que es capaz de modificar las energías de los modos (ópticos) blandos dando como resultado una distribución $g(\omega)$ suave. En conclusión, la idea de que la anomalía BP en la fase LT de 1F-A está dominada por un conjunto de modos ópticos de baja energía queda totalmente reforzada.

Paralelamente, se han realizado cálculos *ab initio* DFT de dinámica de red en la aproximación armónica para 4 micro-configuraciones de la celda unidad distintas con posiciones desordenadas del átomo F de cada molécula. El espectro vibracional discreto obtenido en el centro de la 1ZB (punto Γ del espacio recíproco) muestra la existencia de un conjunto de modos ópticos apilados en la región de baja energía. El valor promedio de la frecuencia del primer modo óptico encontrado ha sido $\omega_0 \approx 4 \pm 1$ meV, compatible con la frecuencia correspondiente al máximo del BP experimental ($\omega_{max}^{exp} = 3,8$ meV). Adicionalmente, la VDOS se ha calculado a partir de las simulaciones AIMD a 100 K basados en cálculos DFT (detalles computacionales en la sección 6.2). A diferencia de los cálculos armónicos, este método permite captar los efectos de temperatura y de anarmonicidad del sistema. Las figuras 6.9 (a) y (b) contienen los resultados obtenidos de los cálculos superpuestos a los datos experimentales (línea verde continua). La VDOS teórica aporta evidencias del cúmulo de modos ópticos de baja energía manifestado en un pico en $g(\omega)/\omega^2$ con una frecuencia del punto máximo de $\omega_{max}^{AIMD} \approx 3$ meV, compatible con la frecuencia ω_0 de la dinámica de red.

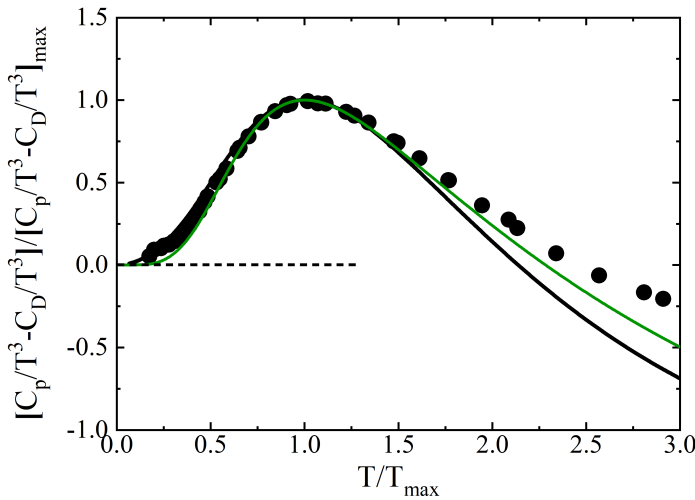


Figura 6.10: Calor específico experimental en representación $(C_p/T^3 - C_D/T^3)/(C_p/T^3 - C_D/T^3)_{max}$ en función de T/T_{max} de la fase LT de 1F-A (círculos negros) y calculada a partir de la VDOS experimental (línea negra). La línea verde continua representa el resultado obtenido del cálculo AIMD.

Para finalizar, se ha calculado el calor específico a partir del espectro vibracional experimental $g(\omega)$ de 1F-A, así como del espectro obtenido del cálculo AIMD. Los resultados se muestran en la figura 6.10 directamente en representación escalada $(C_p/T^3 - C_D/T^3)/(C_p/T^3 - C_D/T^3)_{max}$ en función de T/T_{max} . La comparación con los datos experimentales ilustra, una vez más, que las contribuciones de baja temperatura al calor específico pueden ser reproducidas únicamente con el espectro vibracional correspondiente a modos ópticos de baja energía, dando lugar al llamado BP. Esta conclusión es independiente del carácter ordenado o desordenado de la fase.

6.4. Conclusiones

En este capítulo se ha seguido la línea de estudio de las anomalías universales, asignadas al estado vítreo, mediante la caracterización del calor específico a bajas temperaturas y la densidad de estados vibracional a bajas energías de una

fase desordenada. El compuesto estudiado ha sido un derivado del adamantano, el 1-fluoro-adamantano, que presenta una secuencia de fases peculiar, donde la fase de baja temperatura (LT, ocupacionalmente desordenada) se genera por una reducción de la simetría de la fase tetragonal rompiendo la centrosimetría de la red cristalina. En la transición continua *grupo-subgrupo*, caracterizada previamente por medidas de generación del segundo armónico, el grado de desorden ocupacional no se ve afectado. Las medidas de calor específico, realizadas en un rango de temperaturas entre 1.8 K y 250 K, muestran la transición de segundo orden de la fase LT hacia la fase intermedia MT a 186 K. Además, la fase LT manifiesta una rotura de la ergodicidad a una temperatura de 90 K (temperatura de transición vítrea), por debajo de la cual la dinámica reorientacional de las moléculas de 1F-A está “congelada”. A baja temperatura, este compuesto presenta en el calor específico una de las anomalías típicas universales de los vidrios, el llamado *boson peak* (BP), manifestado como pico en la representación reducida al modelo de Debye, $C_p(T)/T^3$.

A falta de una fase de referencia totalmente ordenada, los resultados se han comparado con sistemas similares ya estudiados previamente, como es el caso de la 2-adamantanona, que presenta una fase de baja temperatura también ocupacionalmente desordenada, o la fase orientacionalmente desordenada del 1-ciano-adamantano. En estos casos, ambos compuestos sí presentan una fase de referencia ordenada, también añadidas a las comparaciones. Sin importar el carácter de la fase (ordenada/desordenada), en los 3 derivados del adamantano la temperatura del BP está correlacionada con la energía del modo óptico de más baja energía (modo blando).

Las mismas características del BP se han podido ver en la densidad de estados vibracional, VDOS, (obtenida tanto experimental como computacionalmente) a baja energía de la fase LT del 1F-A. A partir de la comparación de los datos con las VDOS del compuesto 2-adamantanona de la literatura, se ha reforzado la idea de que el origen del exceso de modos que dan lugar al BP en 1F-A proviene principalmente de modos ópticos de baja energía acoplados a las vibraciones acústicas de la red. Dada la similitud con el compuesto 2-adamantanona, el carácter de estos modos ópticos debe ser similar: movimientos oscilatorios de molécula rígida de

tipo traslacionales/libracionales (resultados presentados en el capítulo 5).

Finalmente, el cálculo del calor específico a partir de las VDOS (experimental y calculada) de 1F-A manifiesta muy buena concordancia con los datos experimentales a baja temperatura. Este resultado ilustra que la VDOS de la fase LT, que claramente tiene una contribución dominante de modos ópticos blandos, es capaz de reproducir las contribuciones extras al modelo de Debye en el calor específico a bajas temperaturas.

Bibliografía

- [1] K. Binder and W. Kob, *Glassy Materials and Disordered Solids: An Introduction to Their Statistical Mechanics*. World Scientific Publishing Company, Singapore, 2005.
- [2] W. A. Phillips, *Amorphous Solids: Low-Temperature Properties. Topics in Current Physics*, vol. 24. Springer, Berlin, 1981.
- [3] T. Nakayama, “Boson peak and terahertz frequency dynamics of vitreous silica,” *Reports on Progress in Physics*, vol. 65, pp. 1195–1242, aug 2002.
- [4] J. P. Amoureux, M. Bée, and J. L. Sauvajol, “Structure of 1-fluoroadamantane, $C_{10}H_{15}F$, in its plastic phase,” *Acta Crystallographica Section B*, vol. 38, no. 7, pp. 1984–1989, 1982.
- [5] M. Bée and J. P. Amoureux, “Temperature dependence of the molecular re-orientation rates in the plastic solid phase of 1-fluoroadamantane,” *Molecular Physics*, vol. 50, no. 4, pp. 585–602, 1983.
- [6] B. Ben Hassine, P. Negrier, M. Romanini, M. Barrio, R. Macovez, A. Kallel, D. Mondieig, and J. Ll. Tamarit, “Structure and reorientational dynamics of 1-F-adamantane,” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 18, pp. 10924–10930, 2016.
- [7] J. P. Amoureux, M. Castelain, M. Bée, M. D. Benadda, and M. More, “Dielectric properties of 1-fluoroadamantane $C_{10}H_{15}F$,” *Molecular Physics*, vol. 55, no. 1, pp. 241–251, 1985.
- [8] T. Clark, T. M. O. Knox, H. Mackle, and M. A. McKervey, “Order–disorder transitions in substituted adamantanes,” *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, vol. 73, pp. 1224–1231, 1977.
- [9] R. Decressain, J. Amoureux, L. Carpentier, and J. Nagy, “Nmr in molecular crystals: An example: fluoroadamantane $C_{10}H_{15}F$,” *Molecular Physics*, vol. 73, no. 3, pp. 553–569, 1991.
- [10] Y. Guinet, J. L. Sauvajol, and M. Muller, “Raman studies of orientational disorder in crystals,” *Molecular Physics*, vol. 65, no. 3, pp. 723–738, 1988.

- [11] L. Yuan, S. Clevers, A. Burel, P. Negrier, M. Barrio, B. Ben Hassine, D. Mondieig, V. Dupray, J. Ll. Tamarit, and G. Coquerel, “New intermediate polymorph of 1-fluoro-adamantane and its second-order-like transition toward the low temperature phase,” *Crystal Growth & Design*, vol. 17, no. 6, pp. 3395–3401, 2017.
- [12] D. Szewczyk, A. Jezowski, A. Krivchikov, and J. Ll. Tamarit, “Influence of thermal treatment on thermal properties of adamantane derivatives,” *Fizika Nizkikh Temperatur*, vol. 41, pp. 598–602, 05 2015.
- [13] M. Romanini, P. Negrier, J. Ll. Tamarit, S. Capaccioli, M. Barrio, L. C. Pardo, and D. Mondieig, “Emergence of glassy-like dynamics in an orientationally ordered phase,” *Physical Review B*, vol. 85, no. 13, p. 134201, 2012.
- [14] D. Szewczyk, A. Jeżowski, G. A. Vdovichenko, A. I. Krivchikov, F. J. Bermejjo, J. Ll. Tamarit, L. C. Pardo, and J. W. Taylor, “Glassy dynamics versus thermodynamics: the case of 2-Adamantanone,” *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 119, no. 26, pp. 8468–8474, 2015. PMID: 26073682.
- [15] R. C. Zeller and R. O. Pohl, “Thermal Conductivity and Specific Heat of Noncrystalline Solids,” *Physical Review B*, vol. 4, pp. 2029–2041, 1971.
- [16] W. A. Phillips, “Tunneling states in amorphous solids,” *Journal of Low Temperature Physics*, vol. 7, no. 3-4, pp. 351–360, 1972.
- [17] O. Arnold, J. Bilheux, J. Borreguero, A. Buts, S. Campbell, L. Chapon, M. Doucet, N. Draper, R. Ferraz Leal, M. Gigg, V. Lynch, A. Markvardsen, D. Mikkelsen, R. Mikkelsen, R. Miller, K. Palmen, P. Parker, G. Passos, T. Perring, P. Peterson, S. Ren, M. Reuter, A. Savici, J. Taylor, R. Taylor, R. Tolchenov, W. Zhou, and J. Zikovsky, “Mantid—data analysis and visualization package for neutron scattering and μ -sr experiments,” *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, vol. 764, pp. 156–166, 2014.
- [18] “Mantid: *ComputeIncoherentDOS v1* algorithm.” Disponible on-

- line en <https://docs.mantidproject.org/nightly/algorithms/ComputeIncoherentDOS-v1.html#id1>.
- [19] G. Kresse and J. Furthmüller, “Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set,” *Phys. Rev. B*, vol. 54, pp. 11169–11186, 1996.
- [20] H. J. Monkhorst and J. D. Pack, “Special points for Brillouin-zone integrations,” *Phys. Rev. B*, vol. 13, pp. 5188–5192, 1976.
- [21] J. P. Perdew, A. Ruzsinszky, G. I. Csonka, O. A. Vydrov, G. E. Scuseria, L. A. Constantin, X. Zhou, and K. Burke, “Restoring the Density-Gradient Expansion for Exchange in Solids and Surfaces,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 100, p. 136406, Apr 2008.
- [22] S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich, and H. Krieg, “A consistent and accurate ab initio parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H-Pu,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 132, no. 15, p. 154104, 2010.
- [23] A. K. Sagotra, D. Chu, and C. Cazorla, “Influence of lattice dynamics on lithium-ion conductivity: A first-principles study,” *Phys. Rev. Materials*, vol. 3, p. 035405, 2019.
- [24] X.-Z. Wang, “Extension of Debye’s theory of specific heats of solids,” *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 20, p. 295207, 06 2008.
- [25] P. W. Anderson, B. I. Halperin, and C. M. Varma, “Anomalous low-temperature thermal properties of glasses and spin glasses,” *Philosophical Magazine*, vol. 25, no. 1, pp. 1–9, 1972.
- [26] D. A. Parshin, “Interactions of soft atomic potentials and universality of low-temperature properties of glasses,” *Physical Review B*, vol. 49, no. 14, p. 9400, 1994.
- [27] U. Buchenau, Y. M. Galperin, V. L. Gurevich, D. A. Parshin, M. A. Ramos, and H. R. Schober, “Interaction of soft modes and sound waves in glasses,” *Physical Review B*, vol. 46, no. 5, p. 2798, 1992.

- [28] M. Moratalla, J. F. Gebbia, M. A. Ramos, L. C. Pardo, S. Mukhopadhyay, S. Rudić, F. Fernandez-Alonso, F. J. Bermejo, and J. Ll. Tamarit, “Emergence of glassy features in halomethane crystals,” *Physical Review B*, vol. 99, p. 024301, 2019.
- [29] M. Baggioli and A. Zaccone, “Universal origin of boson peak vibrational anomalies in ordered crystals and in amorphous materials,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 122, p. 145501, 2019.
- [30] M. Baggioli and A. Zaccone, “Hydrodynamics of disordered marginally stable matter,” *Physical Review Research*, vol. 1, 08 2019.
- [31] M. I. Klinger and A. M. Kosevich, “Soft-mode-dynamics model of acoustic-like high-frequency excitations in boson-peak spectra of glasses,” *Physics Letters A*, vol. 280, no. 5, pp. 365–370, 2001.
- [32] L. Bistricić, G. Baranović, and V. Volovsek, “Low-temperature raman spectra of 2-adamantanone in different phases,” *Journal of Molecular Structure*, vol. 482-483, pp. 661–664, 1999.
- [33] T. Denicourt, A. Hédoux, Y. Guinet, J.-F. Willart, and M. Descamps, “Raman scattering investigations of the stable and metastable phases of cyanoadamantane glassy crystal,” *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 107, no. 33, pp. 8629–8636, 2003.
- [34] B. Cui, J. F. Gebbia, M. Romanini, S. Rudić, R. Fernandez-Perea, F. J. Bermejo, J. Ll. Tamarit, and A. Zaccone, “Secondary relaxation in the terahertz range in 2-adamantanone from theory and experiments,” *Phys. Rev. B*, vol. 101, p. 104202, Mar 2020.

Capítulo 7

Anomalías vítreas en fases cristalinas con cantidad mínima de desorden: *p*-CNB y PCNB

7.1. Introducción

En este capítulo se presenta el estudio realizado correspondiente a los compuestos paracloronitrobenceno y pentacloronitrobenceno (de aquí en adelante llamados *p*-CNB y PCNB, respectivamente). Ambos son derivados similares del benceno y presentan fases sólidas cristalinas con desorden de tipo ocupacional a bajas temperaturas, lo que los convierte en buenos candidatos para el estudio de las anomalías asociadas al estado vítreo en fases desordenadas no ergódicas con desorden mínimo y perfectamente cuantificable [1, 2].

Para el compuesto *p*-CNB se presenta primero una caracterización de las fases sólidas como parte de los resultados obtenidos que amplía la información existente en la literatura. Seguidamente, para ambos compuestos se presenta el estudio de

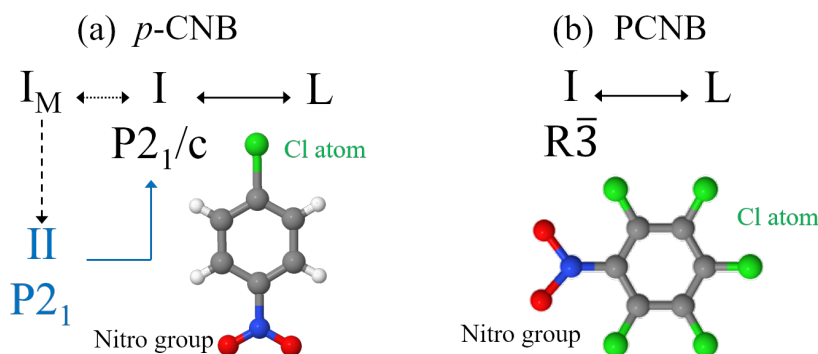


Figura 7.1: Fases accesibles del *p*-CNB (a) y del PCNB (b). (a) La fase cristalina I es ocupacionalmente desordenada y puede metaestabilizarse (I_M) hasta muy bajas temperaturas o altas presiones. Desde la fase I_M se puede obtener la fase estable II ordenada por medio de un proceso de recocido. (b) El compuesto PCNB presenta únicamente una transición de primer orden entre la fase líquida y la fase I ocupacionalmente desordenada. Para el PCNB se desconoce la existencia de una fase cristalina ordenada.

las propiedades anómalas, mencionadas anteriormente.

La molécula de *p*-CNB, de fórmula química $C_6H_4ClNO_2$, es un derivado del benceno en el que dos hidrógenos de la molécula son reemplazados por un átomo de cloro y un grupo nitro ($-NO_2$) en posiciones moleculares 1 y 4 (*para*), como se puede observar en la representación de la molécula de la figura 7.1 (a). La molécula es planar, con un pseudo eje de simetría de orden 2 perpendicular al plano de la molécula y momento dipolar orientado en la dirección Cl- NO_2 . Por otro lado, la molécula PCNB, de fórmula química $C_6Cl_5NO_2$, es otro derivado del benceno en el que los seis hidrógenos son reemplazados por cinco átomos de cloro y un grupo nitro ($-NO_2$) (representación de la molécula en la figura 7.1 (b)). La molécula es cuasi-planar con un pseudo eje de simetría de orden 6 perpendicular al plano de la molécula, y con momento dipolar orientado en la dirección del enlace C- NO_2 , con una pequeña componente fuera del plano molecular.

Los dos compuestos presentan una fase desordenada que se mantiene a baja temperatura llamada fase I (esquema de las transiciones de fase en la figura 7.1). Las estructuras de las distintas fases sólidas del *p*-CNB han sido extensamente

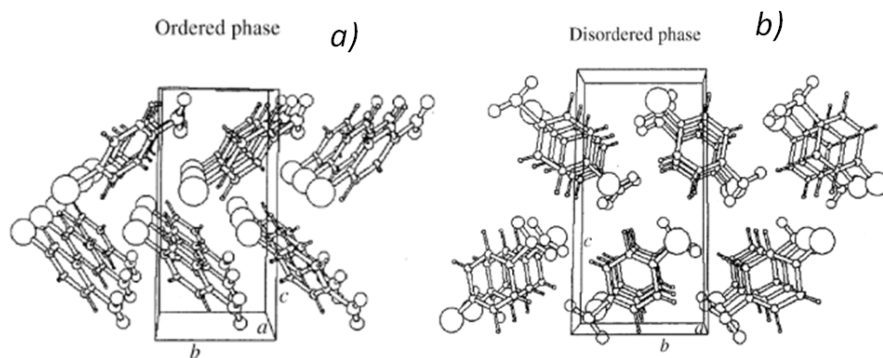


Figura 7.2: Representación de las estructuras cristalinas del compuesto *p*-CNB: (a) fase II ordenada y (b) fase I ocupacionalmente desordenada. Figura extraída de [4].

estudiadas en [3–5]. El *p*-CNB tiene una temperatura de fusión a 355 K a presión normal y por debajo de esta temperatura la fase sólida I presenta una estructura monoclinica (grupo de espacio $P2_1/c$) con $Z = 2$ moléculas por celda unidad. En esta fase, cada molécula de *p*-CNB puede encontrarse en dos orientaciones equivalentes y opuestas con una distribución aleatoria a lo largo de todo el cristal (figura 7.2 (b)). Por consiguiente, tanto el átomo de Cl como el grupo nitro adquieren factores de ocupación de 1/2. La dinámica asociada a esta fase estadísticamente desordenada consiste en saltos orientacionales moleculares de 180° a lo largo de un eje de orden 2 perpendicular al plano de la molécula. Según los estudios de calorimetría [6–8], se observa una transición vítrea a 245 K relacionada con el “congelamiento” de la dinámica molecular reorientacional entre las dos orientaciones opuestas. Por debajo de esta temperatura, la fase I es no ergódica con desorden orientacional estático y puede ser enfriada hasta muy bajas temperaturas (por debajo de 1 K).

La fase de mínima entropía y mínima energía a baja temperatura y a presión normal se obtiene a partir de un proceso de recocido de larga duración a una temperatura de aproximadamente 260 K a 1 atm de presión. Durante el recocido, emerge una nueva fase cristalina por mecanismos de nucleación y crecimiento, dando como resultado la fase II de simetría $P2_1$ y $Z = 2$ moléculas por celda

unidad [4] (ver figura 7.2 (a)). Esta fase resultante corresponde a la fase estable ordenada de baja temperatura. Calentando la fase II, se produce la transición de tipo orden-desorden (II→I) a 282 K. Esta transformación no es reversible, por lo que la fase I se metaestabiliza fácilmente por debajo de esta temperatura. Los estudios de NQR [9] sobre la cinética de transformación orden-desorden han mostrado que el crecimiento de la fase II durante el proceso de recocido de la fase I metaestable (I_M) a presión de 1 atm no se completa al 100 % en menos de 50 horas. La determinación de la estructura de la fase II en [4] únicamente fue posible realizando el recocido de la fase I durante 3 meses, para asegurar la transformación completa.

El PCNB presenta una fase sólida (fase I) a temperatura ambiente que funde a 417 K. La estructura cristalina de la fase I es romboédrica con grupo espacial $R\bar{3}$ donde las moléculas están distribuidas formando planos paralelos [10–13] tal y como se muestra en la figura 7.3. Esta fase cristalina es también ocupacionalmente desordenada ya que cada molécula puede encontrarse aleatoriamente en 6 orientaciones equivalentes, todas en el mismo plano molecular con separación angular de 60°. La superposición de todas las orientaciones posibles de la molécula en un punto dado de la red cristalina muestra que el factor de ocupación de los átomos de cloro es de 5/6, mientras que el del grupo nitro es de 1/6. La dinámica de relajación molecular de este compuesto ha sido caracterizada ampliamente por los estudios de espectroscopía dieléctrica de banda ancha en temperatura y presión [14]. La dinámica encontrada muestra la existencia de dos procesos de relajación cooperativos, el primero está asociado a rotaciones de 60° en el plano de la molécula (planos cristalográficos (001) de la estructura hexagonal), y está acoplado fuertemente a las fluctuaciones de la pequeña componente dipolar orientada perpendicularmente al plano molecular (eje hexagonal *c*). Además, la temperatura de transición vítrea determinada a partir de los tiempos de relajación molecular τ obtenidos por espectroscopía dieléctrica es de $T_g = 193$ K (temperatura para el cual $\tau \approx 100$ s). La transición vítrea ha sido determinada también a partir de medidas del calor específico [15] donde se ha reportado un valor de $T_g = 185$ K. Esta T_g está relacionada con el “congelamiento” de la dinámica reorientacional mencionada.

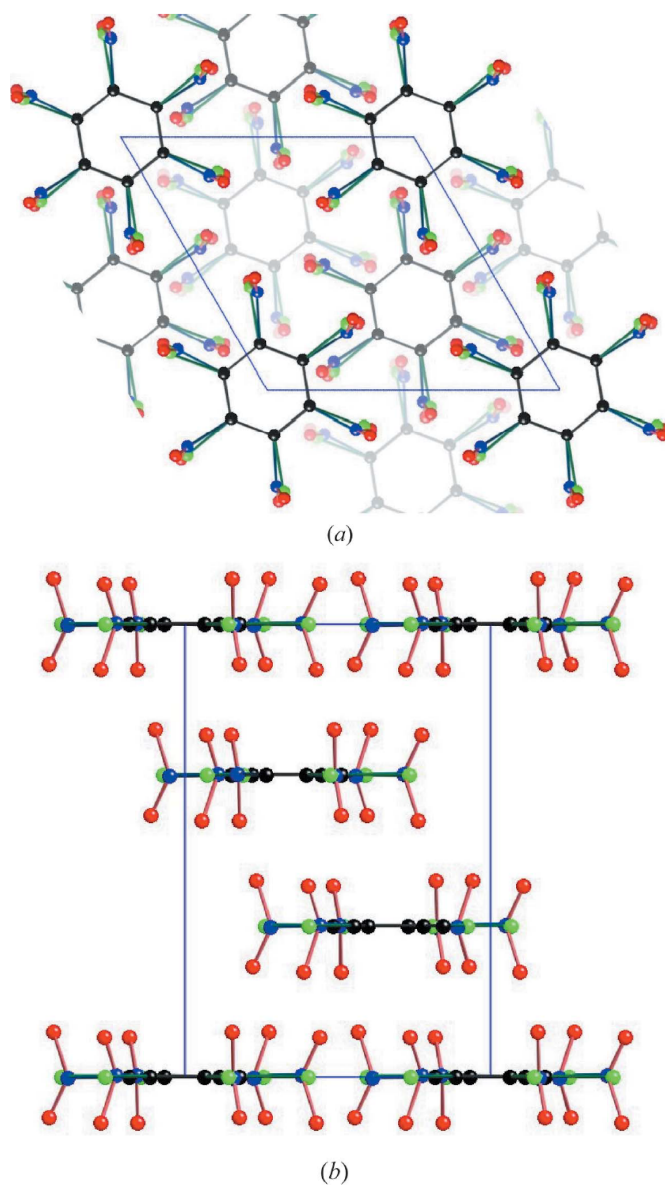


Figura 7.3: Representación de la estructura promedia del PCNB. Cada molécula está representada como superposición de las 6 orientaciones equivalentes. Los átomos de Cl tienen factor de ocupación $5/6$ y el grupo NO_2 tiene factor $1/6$. (a) Vista desde la dirección $[001]$. (b) Vista desde la dirección $[100]$. Figura extraída de [10].

A diferencia del compuesto *p*-CNB, para el PCNB no se ha reportado en ninguno de los estudios disponibles en la literatura la existencia de una fase cristalina ordenada.

El estudio que se presenta en este capítulo se divide en dos bloques principales. El primero está relacionado con una caracterización térmica del compuesto *p*-CNB estudiando la transición orden-desorden inducida por cambios de presión. Se incluyen por tanto el diagrama de fases presión-temperatura del compuesto, así como los cambios de volumen específico en la transición en función de la presión. En este mismo bloque también se presentan los resultados obtenidos por espectroscopía dieléctrica a presión normal. El segundo bloque está relacionado con el estudio de las posibles anomalías universales de los vidrios que pueden aparecer en las fases desordenadas de los compuestos *p*-CNB y PCNB. Para el caso del *p*-CNB se incluyen también las medidas de la fase II ordenada como fase de referencia para el estudio del rol del desorden en dichas anomalías. Por el contrario, para el PCNB una fase ordenada que sirva de referencia es, a día de hoy, totalmente desconocida e inaccesible. Este segundo bloque, de manera similar a los capítulos anteriores de esta tesis, abarca medidas experimentales del calor específico a bajas temperaturas, determinación de la densidad de estados vibracional VDOS así como, para el caso del *p*-CNB, cálculos basados en DFT para obtener computacionalmente la VDOS de la fases ordenada y desordenada.

7.2. Detalles experimentales y computacionales

Los dos compuestos, *p*-CNB y PCNB, se han adquirido a través de la empresa Aldrich, con una pureza del 99 %. Ambos compuestos se han usado sin ningún tratamiento adicional.

Las temperaturas de fusión de los dos compuestos se han medido mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC) a una velocidad de enfriamiento/calentamiento de 5 K/min (para más detalles de la técnica DSC ver la subsección 2.1.1). Las temperaturas de fusión obtenidas coinciden con los valores de la literatura: 355 K para el *p*-CNB y 417 K para el PCNB.

El diagrama de fases $P - T$ entre las fases II (ordenada), I (desordenada) y

líquida del *p*-CNB se ha obtenido mediante la técnica de análisis térmico diferencial (ATD) a diferentes presiones comprendidas entre 0 y 300 MPa. Los detalles del sistema experimental se encuentran en la subsección 2.1.2. La masa del compuesto introducida en la cápsula de estaño ha sido de $m = 2,885$ g. La fase II se obtuvo, según la literatura, mediante un recocido de larga duración de la fase I a 260 K y 1 atm de presión. Como la cinética de transformación es demasiado lenta en esas condiciones de presión y temperatura, se ha realizado un camino termodinámico alternativo que facilita el crecimiento de la fase II. Partiendo de la fase I a temperatura ambiente, se aumenta la presión hasta aproximadamente 250 – 300 MPa de manera que se obtiene la fase I metaestable de alta presión. Estas condiciones de presión y temperatura se mantienen durante 12 – 18 h para la obtención de la fase II. Seguidamente, se enfría la celda hasta la mínima temperatura accesible (aproximadamente 228 K) y se ajusta la presión hasta el valor deseado. Los termogramas correspondientes a la transición II→I se obtienen mediante el calentamiento de la fase II desde esta temperatura con una adquisición continua de la presión durante todo el calentamiento. Análogamente, los puntos de la curva de $P - T$ de equilibrio de la fusión se obtienen directamente desde los termogramas de calentamiento de la fase I desordenada fijando un valor de la presión.

Para el *p*-CNB también se han realizado medidas PVT con el fin de determinar las variaciones del volumen específico en la transición orden-desorden. Los detalles de esta técnica experimental se pueden consultar en la sección 2.2. Las curvas $V - P$ se han realizado en condiciones isotérmicas presurizando y despresurizando la celda en un rango de presiones entre 1 y 300 MPa, para tres temperaturas distintas: 310 K, 318 K y 336 K. La fase II ordenada se ha obtenido por medio de un recocido de la fase I desordenada a alta presión (entre 250 y 300 MPa) de duración aproximada entre 12 y 18 h. Durante ese tiempo, la fase I metaestable transforma a la fase II estable. La transición II→I se observa durante la despresurización de la celda.

La espectroscopía dieléctrica de banda ancha (BDS) se ha usado para estudiar los procesos de relajación molecular en una muestra de *p*-CNB a presión normal. Los detalles del método experimental así como sus fundamentos teóricos básicos se pueden encontrar en la sección 2.3.5. Las medidas se han obtenido realizando barridos en frecuencias entre 10^{-2} y 10^6 Hz en condiciones isotérmicas usando el

analizador Novocontrol Alpha-Analyser equipado con el controlador de temperatura Novocontrol Quatro en el que se acopla un criostato de gas nitrógeno. El rango de temperaturas de las medidas ha sido entre 233 K y 325 K cada 2 K.

Las medidas del calor específico a bajas temperaturas de los compuestos PCNB y *p*-CNB se han realizado en colaboración con el *Institute of Low Temperatura and Structure Research, Polish Academy of Science* en Wroclaw, Polonia. Estas medidas se han llevado a cabo en un rango de temperaturas de 0,39 – 300 K con el uso de un sistema PPMS de *Quantum Design Inc.* operando en modo de calor específico. La fase II ordenada del *p*-CNB se ha obtenido mediante un proceso de recocido a 260 K (y presión de 1 atm) de 72 h de duración. Los datos experimentales se han obtenido con un error experimental inferior al 1 %.

Las densidades de estados vibracional de estos dos compuestos se han determinado a partir de medidas experimentales de dispersión inelástica de neutrones, INS, realizadas en *ISIS, Neutron and Muon Source of the Rutherford Appleton Laboratory* (Oxfordshire, UK) usando el espectrómetro de geometría directa MARI. Los detalles de este instrumento se pueden consultar en la subsección 2.4.4.1. La muestra de PCNB (de 2 – 3 g aproximadamente) se ha introducido en una celda de aluminio con geometría anular, diseñada para muestras en polvo, asegurando un 10 – 15 % de dispersión del haz de neutrones incidente. La celda se introduce en el sistema de refrigeración CCR y se enfría hasta una temperatura de 5 K. Por otro lado, para la determinación de la densidad de estados de la fase II ordenada del *p*-CNB ha sido necesario usar una *clamp cell* para introducir presión al sistema. El proceso de rellenado y aumento de presión de la celda ha sido realizado en el exterior del sistema CCR por el equipo técnico de alta presión de *ISIS facility* usando un circuito de aceite que permite aumentar la presión de la celda hasta 10 Kbars. Una vez preparada, se ha realizado un camino termodinámico similar al descrito para el ATD para la obtención de la fase II ordenada: (i) aumento de presión a temperatura ambiente hasta 150 MPa aproximadamente, a esta presión la temperatura de transición II→I está por encima de la temperatura ambiente (ver figura 7.5). (ii) Proceso de recocido durante más de 12 h para asegurar la transición de la fase I desordenada a la fase II ordenada. (iii) Introducción de la celda en el CCR seguido de un enfriamiento de la fase II del *p*-CNB hasta 10 K. A

esta temperatura, la presión en la muestra es mucho menor que la introducida a temperatura ambiente. Para recuperar la fase I, se ha aumentado la temperatura de la celda hasta la temperatura ambiente y se ha despresurizado la celda en el exterior del criostato. Después de dos horas en esas condiciones, la celda se ha introducido de nuevo en el criostato y se ha enfriado el sistema de nuevo hasta 10 K, metaestabilizando así la fase I desordenada.

Las medidas INS se han realizado para la fase II ordenada y fase I desordenada a temperatura de 10 K, con una energía del haz de neutrones incidente de 15 meV, seleccionada con el uso de un Fermi Chopper de tipo Gd-Chopper con rotación de 300 Hz. Esta configuración escogida asegura una resolución espectral de $\delta E/E_i \sim 3\%$ y un rango $|Q| \approx 0,4 - 6 \text{ \AA}$.

El espectro INS se ha obtenido analizando los datos RAW con el software Mantid [16], donde se han tenido en cuenta correcciones de la celda vacía, que incluyen la señal de fondo. La densidad de estados vibracional, $g(\omega)$, se ha calculado mediante el uso del algoritmo *ComputeIncoherentDOS* de Mantid. Los detalles del algoritmo están disponibles online en [17].

Los cálculos *ab initio* DFT se han realizado mediante el uso del *software* VASP [18] con el fin de obtener la densidad de estados vibracional VDOS de las fases I (desordenada) y II (ordenada) del compuesto *p*-CNB. Las funciones de onda han sido representadas en una base de ondas planas truncada a 650 eV con una discretización del espacio recíproco obtenida mediante un muestreo Monkhorst-Pack de $3 \times 3 \times 2$ [19]. Los cálculos se han basado en el funcional de intercambio y correlación XC de tipo PBE [20] con correcciones de dispersión usando el método de Grimme DFT-D3 [21]. En primer lugar, se han realizado cálculos de dinámica de red mediante los métodos de *Density Functional Perturbational Theory* (DFPT) [18] (ver subsección 2.5.2) para la fase II ordenada de *p*-CNB. El espectro de frecuencias se ha obtenido considerando las dispersiones de fonones hasta el límite de la zona de Brillouin. Debido a la aparición de frecuencias negativas de las ramas acústicas, posiblemente por efectos de anarmonicidad del sistema, se ha forzado la estabilización de la red añadiendo un término de presión isotrópica de 2.2 GPa a la caja de simulación. Finalmente, para obtener la densidad de estados vibracional $g(\omega)$ incluyendo los efectos anarmónicos del sistema se han realizado cálculos largos

de dinámica molecular *ab initio* AIMD (~ 100 ps) para las fases I (desordenada) y II (ordenada). Los cálculos se han llevado a cabo a temperatura fija de 200 K para la fase II ordenada y 300 K para la fase I desordenada, en ambos casos para el volumen de equilibrio correspondiente. La densidad de estados vibracional se obtiene por medio de la transformada de Fourier de la función de autocorrelación de velocidades $\langle \mathbf{v}(t) \cdot \mathbf{v}(0) \rangle$ [22]. Las simulaciones AIMD se han realizado teniendo en cuenta una supercelda con 504 átomos.

7.3. Caracterización térmica del *p*-CNB

En esta sección se presenta la caracterización térmica de las fases I y II del *p*-CNB como parte de los resultados experimentales. En primer lugar, se ha determinado el diagrama de fases presión-temperatura entre las fases II ordenada, I desordenada y líquida, a partir de experimentos ATD bajo distintos valores de la presión hidrostática en un rango de 0 – 300 MPa.

La figura 7.4 muestra los termogramas medidos a diferentes presiones calentando la fase II ordenada. Esta fase se ha obtenido por medio de procesos de recocido de la fase I metaestable a alta presión. Durante el calentamiento se produce una transición endotérmica de primer orden correspondiente a la transición de fase II \rightarrow I. Observamos que a medida que escogemos presiones más altas, la transición ocurre a temperaturas más altas. Las temperaturas a la que se produce esta transición a diferentes presiones se han determinado a partir de las temperaturas de inicio de la transformación (temperaturas *onset*), obtenidas a partir de la intersección de la recta tangente en punto de máxima variación del pico observado con la línea de base (línea horizontal de referencia). De manera análoga, se han obtenido los puntos de fusión para diferentes valores de la presión, tomando como temperatura de la transformación la temperatura *onset* del termograma correspondiente, de la misma manera que en la transición orden-desorden.

El asterisco marcado en la curva del termograma de color azul indica un caso particular en el que la cantidad de muestra transformada en el proceso de recocido ha sido significativamente menor en comparación al resto de termogramas presentados. Sin embargo, la señal obtenida del pico endotérmico es suficiente-

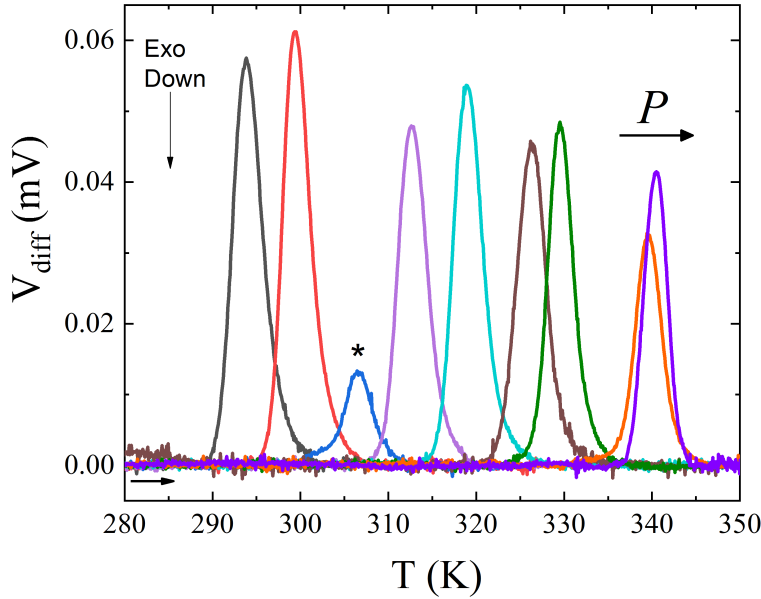


Figura 7.4: Termogramas adquiridos con el ATD de alta presión correspondientes a la transición endotérmica II→I producida durante el calentamiento para diferentes valores de la presión hidrostática. Los valores crecientes de presión están indicadas con la flecha horizontal situada en la esquina superior derecha. La flecha vertical indica el signo de los procesos exotérmicos. El asterisco sobre el termograma de color azul marca un caso en el que la cantidad de muestra transformada a la fase II durante el recocido es significativamente inferior en comparación al resto de termogramas.

mente buena en comparación al ruido de la línea de base para poder determinar la temperatura de transición en dicho caso.

El diagrama de fases $P - T$ experimental obtenido a partir del análisis de los termogramas se presenta en la figura 7.5. En la figura se superpone el valor medido por DSC correspondiente a la fusión a presión normal ($T_m = 355$ K) que coincide con el valor reportado en la literatura [6], así como el valor correspondiente a la temperatura de transición II→I a presión normal reportado en [4]. La transición II→I corresponde a una transición de primer orden convencional donde la pendiente de la curva de equilibrio es positiva, $dP/dT > 0$.

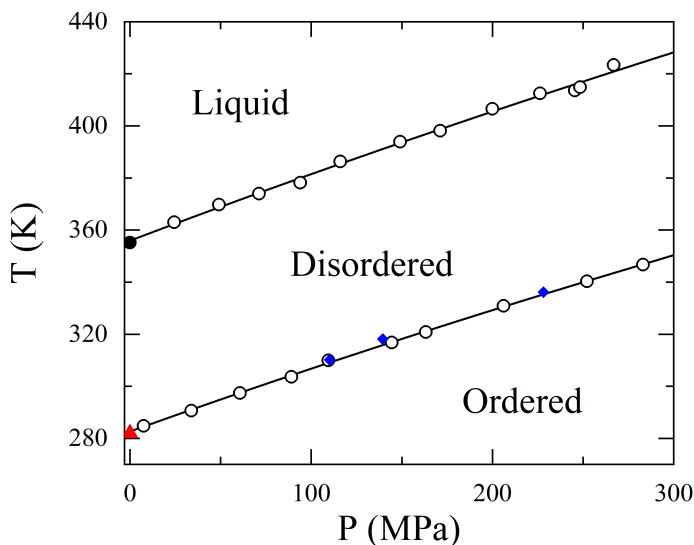


Figura 7.5: Diagrama de fases presión-temperatura experimental del *p*-CNB. Las curvas P-T de la transición en el equilibrio están representadas como líneas continuas sobre los puntos experimentales. Los círculos negros vacíos representan los puntos obtenidos con el ATD de alta presión. La extrapolación de la curva de equilibrio de la fusión a presión de 1 atm coincide con el valor medido por DSC, $T_m = 355$ K (punto negro sólido). El triángulo rojo a 1 atm de presión corresponde al valor de la literatura de la transición orden-desorden ($T_t = 282$ K) [4]. Los rombos azules corresponden a los valores de transición (P^*, T^*) obtenidos a partir de medidas PVT (explicado más adelante).

Adicionalmente, se ha medido el cambio del volumen específico en función de la presión a partir de medidas PVT con el uso de un dilatómetro de alta presión. Con este sistema experimental se han determinado las curvas $V - P$ en condiciones isotérmicas para tres temperaturas distintas: 310 K, 318 K y 336 K. En las tres isotermas, primero se ha realizado la curva de compresión desde la fase I desordenada, y se ha observado en los tres casos el comportamiento esperado en el que la fase desordenada se mantiene metaestable hasta alta presión. Para obtener la fase II, se ha realizado un proceso de recocido a alta presión durante más de 12 h manteniendo la temperatura constante. Seguidamente, se han medido las respectivas curvas de descompresión partiendo de la fase II ordenada. El resultado

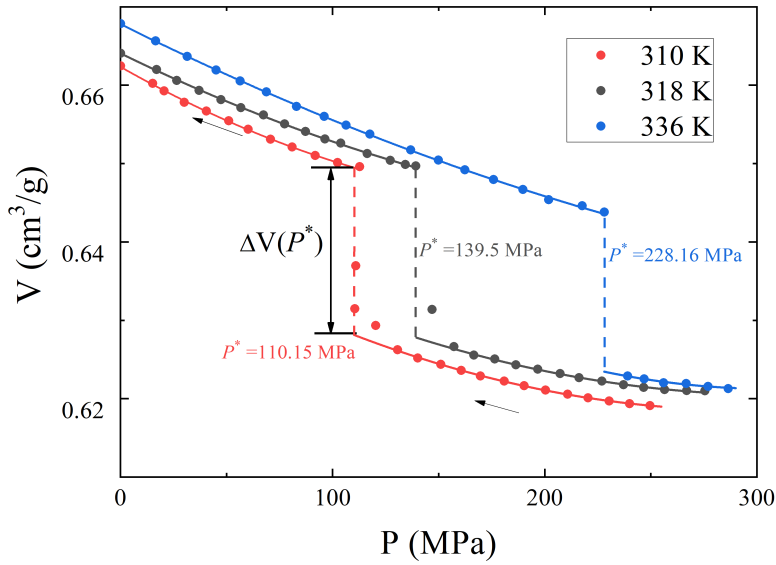


Figura 7.6: Curvas isotérmicas $V - P$ experimentales del *p*-CNB a diferentes temperaturas en descompresión. Las líneas verticales indican la transición de equilibrio correspondiente. Las líneas continuas corresponden a ajustes polinómicos de segundo orden a los dos lados de la transición.

obtenido a la descompresión se presenta en la figura 7.6

Durante el proceso de recocido a alta presión se ha producido el crecimiento de la fase II ordenada. Esta fase es más compacta que la fase I desordenada, es decir, que el volumen específico de la fase II es menor que el de la fase I, $V_{II} < V_I$, dadas unas condiciones de presión y temperatura. Al descomprimir la celda en condiciones isotérmicas, se ha producido la transición termodinámica II→I de primer orden, con la correspondiente discontinuidad en el volumen específico, provocando cambios abruptos en las curvas $V - P$. La presión a la que se observa esta discontinuidad corresponde a la presión de equilibrio de la transformación, P^* , y varía dependiendo de la temperatura establecida. Los valores de la presión de equilibrio obtenidos son 110.15 MPa, 139.5 MPa y 228.16 MPa para las temperaturas 310 K, 318 K y 336 K, respectivamente. Estos puntos se han añadido al diagrama $P - T$ de la figura 7.5 representados como rombos azules. Podemos observar que estos puntos coinciden con la curva de equilibrio de la transición orden-desorden.

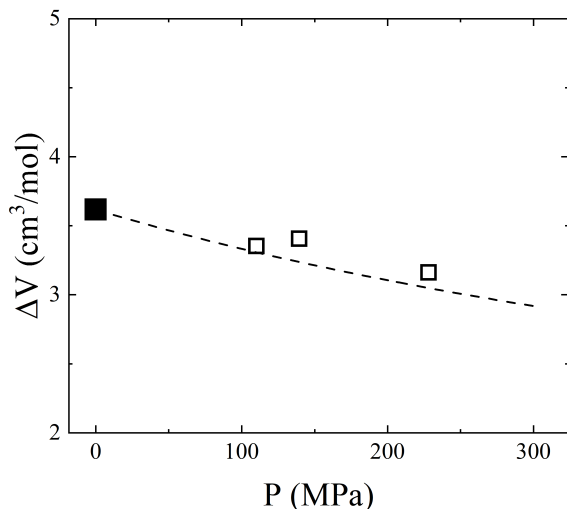


Figura 7.7: Valores de los cambios de volumen específico (molar) (ΔV) de la transición orden-desorden en función de la presión obtenidos experimentalmente de las medidas PVT (cuadrados negros vacíos). Tanto la línea discontinua como el punto negro de 0 MPa se han derivado a partir de la relación de Clausius-Clapeyron.

Las variaciones del volumen específico (molar) en función de la presión de transición están representadas en la figura 7.7. El valor a 0 MPa ($\Delta V(P = 0)$), marcado con un cuadrado negro sólido en la figura, se ha deducido a partir de la ecuación de Clausius-Clapeyron, combinando la pendiente dP/dT de la transición II–I de la figura 7.5 con el valor de la entropía de transición reportada en los trabajos de Tozuka et al. [6], $\Delta S_{trs} = 16,01 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$:

$$\Delta V(P = 0) = \left(\frac{dP}{dT} \right)^{-1} \Delta S_{trs}(P = 0). \quad (7.1)$$

Para finalizar, se ha calculado el coeficiente de compresibilidad isotérmica, definido como $\chi_T = -V^{-1} (dV/dP)_T$, a ambos lados de la transición para las tres temperaturas. Se han usado las curvas polinómicas de los ajustes de la figura 7.6 como función interpoladora para obtener un comportamiento más suave con la presión. El resultado obtenido está representado en la figura 7.8.

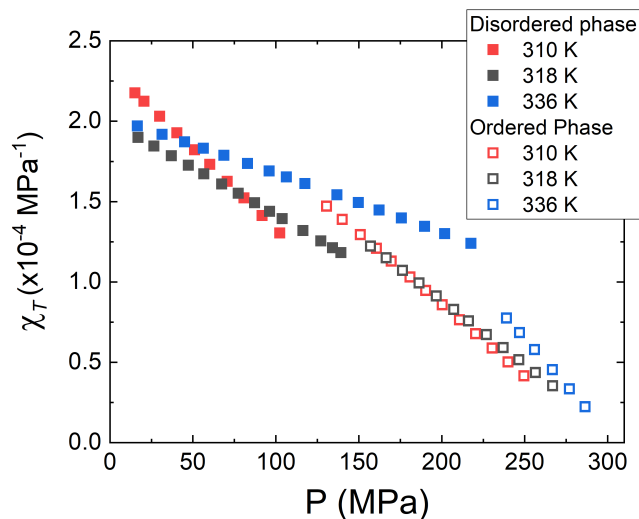


Figura 7.8: Coeficiente de compresibilidad isotérmica en función de la presión, para diferentes isotermas, calculada para las dos fases sólidas (I y II) del *p*-CNB a partir de las medidas PVT.

7.4. Dinámica reorientacional del *p*-CNB

En esta sección se presenta el estudio de la dinámica de relajación molecular de la fase I desordenada del *p*-CNB a presión normal.

Para determinar la dinámica molecular de la fase I desordenada se han realizado medidas de espectroscopía dieléctrica de banda ancha (BDS) en un rango de temperaturas entre 227 K y 325 K (cada 2 K). Los espectros dieléctricos corresponden a la respuesta de la parte imaginaria de la permitividad compleja del material, ε'' en función de la frecuencia del campo eléctrico alterno aplicado. Cada proceso de relajación se manifiesta como un pico en el espectro $\varepsilon''(\omega)$, con la correspondiente variación en el nivel de la parte real $\varepsilon'(\omega)$. Más detalles de los aspectos teóricos están explicados en la sección 2.3. El perfil final del espectro dieléctrico resulta de una combinación de los procesos de relajación existentes así como posibles efectos de conductividad a baja frecuencia.

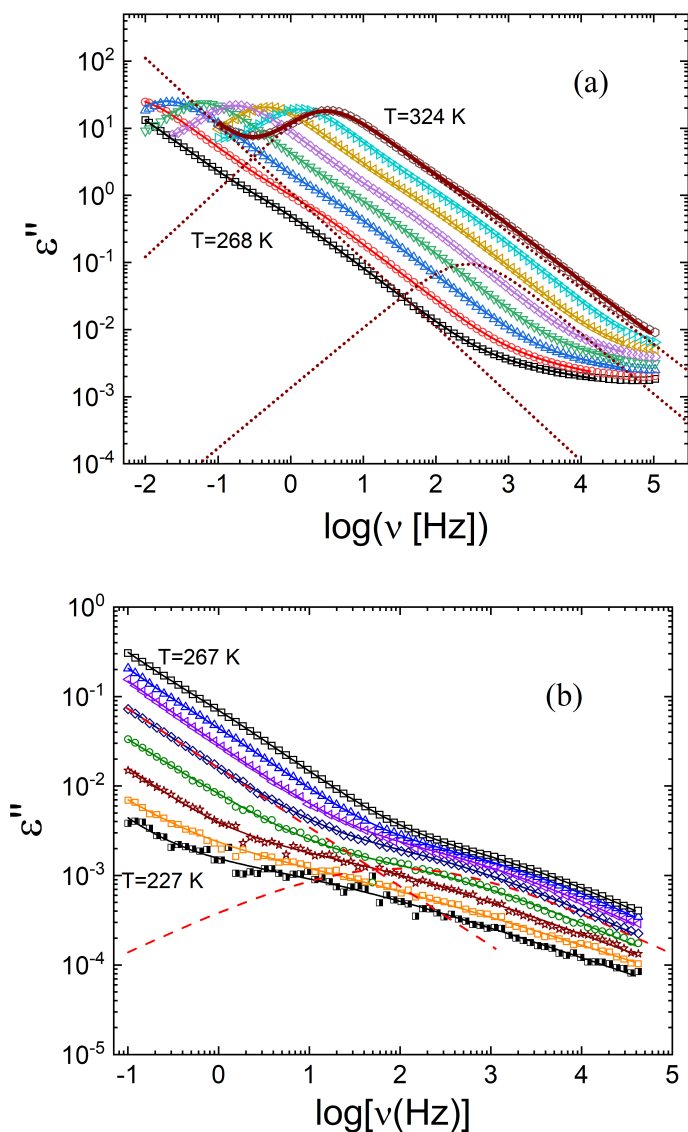


Figura 7.9: Espectros dieléctricos $\epsilon''(\omega)$ experimentales en función de $\log(\nu)$ para la fase I desordenada de *p*-CNB desde 227 K hasta 324 K. (a) Rango de temperaturas 268 – 324 K cada 8 K. (b) Rango de temperaturas 227 – 267 K cada 6 K. Las líneas continuas representan los ajustes de los datos como suma de varias componentes (líneas discontinuas). La curva de 324 K de (a) muestra explícitamente las componentes usadas para el ajuste: dos procesos de relajación más conductividad. La curva de 249 K de (b) muestra como ejemplo las dos funciones usadas en el ajuste correspondientes a dos procesos de relajación.

Las figuras 7.9 (a) y (b) muestran los espectros dieléctricos obtenidos representados en el rango de frecuencias 10^{-2} – 10^5 Hz. El panel (a) muestra los espectros obtenidos desde la temperatura 268 K hasta 324 K con separación de 8 K entre ellos. El panel (b) abarca las curvas comprendidas entre 227 K y 267 K cada 6 K. Se puede observar la existencia de varios procesos de relajación. Concretamente, la primera relajación corresponde al proceso más intenso de más baja frecuencia con un pico bien definido a alta temperatura. Por debajo de la parte de alta frecuencia del pico de esta relajación se esconde otra de menor intensidad que modifica ligeramente, pero de manera apreciable, la forma del espectro. Finalmente, un tercer proceso aparece a más baja temperatura en la zona de alta frecuencia del espectro con intensidad 10^2 veces inferior al proceso 2.

Observamos que los procesos de relajación se desplazan hacia frecuencias más bajas comparando las curvas en orden de temperaturas decrecientes. Este hecho está en concordancia con la imagen construida hasta ahora para la fase I del *p*-CNB. En esta fase, a alta temperatura el desorden involucrado es dinámico y las moléculas presentan rotaciones de largo ángulo (180°) alrededor de los centros de masas situados de manera ordenada a lo largo de la red subyacente. A medida que la fase se enfría, esta dinámica se ralentiza hasta el punto de quedar congelada en una configuración estática no ergódica, de la misma manera que un líquido subenfriado pasa el estado vítreo estructural. La existencia de estas rotaciones moleculares en la fase desordenada de *p*-CNB generan fluctuaciones dipolares que contribuyen a la susceptibilidad dieléctrica.

Los espectros dieléctricos se han podido ajustar con la combinación apropiada de estos tres procesos de relajación. Además, para los espectros de alta temperatura ha sido necesario incluir una contribución de conductividad que es dominante en la región de bajas frecuencias. La relajación 1 se ha podido ajustar con una función de tipo Cole-Davison (CD) (caso particular de la función Havriliak-Negami, ecuación 2.18, con el parámetro $\alpha = 1$) presentando valores estables del exponente de la función CD en el rango $0,8 < \beta_{CD} < 0,85$. Tanto la relajación 2 como la relajación 3 se han podido ajustar con el uso de la función Cole-Cole (CC) (caso particular de la función Havriliak-Negami con el parámetro $\beta = 1$). El exponente de la función CC del proceso 2 presenta valores en el rango $0,72 < \alpha_{CC} < 1$ y el proceso 3

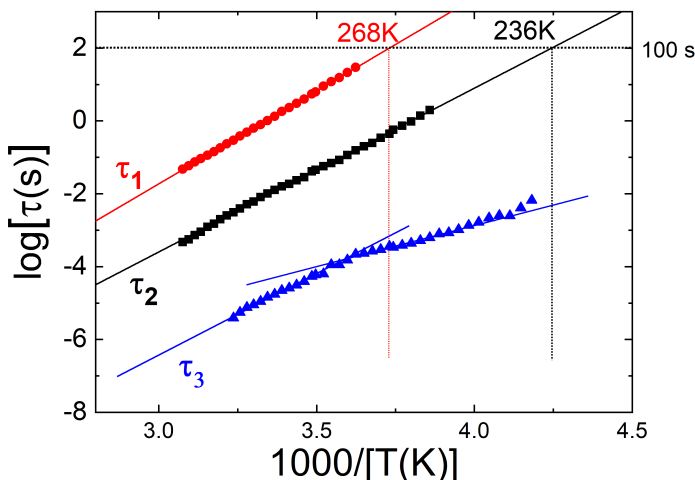


Figura 7.10: Tiempos de relajación τ de los procesos 1 (círculos rojo), 2 (cuadrados negros) y 3 (triángulos azules) en función de $1000/T$. Las líneas continuas corresponden a los ajustes de los tiempos de relajación usando la ley de Arrhenius (ecuación 1.9).

presenta valores del parámetro de forma en el rango $0,4 < \alpha_{CC} < 0,57$.

Finalmente, la figura 7.10 muestran los tiempos de relajación dieléctrica en función de $1000/T$. Se puede observar la tendencia al comportamiento de tipo Arrhenius de los procesos 1 y 2. El ajuste de los tiempos de relajación usando la ley de Arrhenius indica, por extrapolación hasta el umbral 100 s, que la dinámica de la relajación 1 se “congela” (cuando $\tau_1 \approx 100$ s) a 268 K, mientras que los tiempos característicos de la relajación 2, τ_2 , cruzan este umbral a 236 K. Debido a que la temperatura de transición vítrea obtenida por experimentos de espectroscopía dieléctrica debe coincidir aproximadamente con la T_g calorimétrica (245 K, [6]), deducimos que la relajación principal α cooperativa es la relajación 2 y no la relajación 1. Esta hipótesis deja abierta, de momento, la interpretación del proceso 1 para el cual será necesario el uso de otras técnicas espectroscópicas para determinar su origen. La relajación 3, por tanto, podría asociarse a una relajación β secundaria. Del ajuste de Arrhenius también se han deducido las energías de activación para los procesos 1 y 2. Los valores obtenidos han sido $E_A^{(1)}/k_B = (11,8 \pm 0,1) \cdot 10^3$

K y $E_A^{(2)}/k_B = (10,3 \pm 0,1) \cdot 10^3$ K, respectivamente.

Asumiendo, por tanto, que la relajación 2 corresponde a la relajación α cooperativa, se ha calculado el índice de fragilidad m usando la ecuación 1.11 presentada en la subsección 1.3 aplicada a los resultados de τ_2 . El valor encontrado ha sido $m = 21,0 \pm 1,3$.

7.5. Anomalías vítreas en *p*-CNB y PCNB

En esta sección se presenta el estudio del calor específico y de la VDOS a baja temperatura y a baja energía, respectivamente, relativos a los dos compuestos (*p*-CNB y PCNB). El objetivo del estudio es determinar las posibles anomalías universales de los vidrios que pueden surgir en las fases cristalinas con un desorden mínimo (ocupacional). Para el compuesto *p*-CNB se cuenta, además, con la fase cristalina ordenada (fase II) que servirá como caso de referencia para observar el rol del desorden en las magnitudes físicas mencionadas.

En primer lugar, presentamos en la figura 7.11 (a) los datos del calor específico a presión constante de las fases desordenadas del *p*-CNB y PCNB así como de la fase ordenada del *p*-CNB obtenida mediante un proceso de recocido de 72 h de duración a 260 K y a 1 atm de presión. Los datos se muestran directamente en la región de interés de baja temperatura y en representación reducida al modelo de Debye, C_p/T^3 , de manera que se puedan observar a simple vista cualquier desviación del comportamiento esperado por este modelo a bajas temperaturas.

Observamos que el compuesto PCNB presenta un pico de tipo *boson peak* (BP) cuyo máximo se encuentra a $T_{bp} = 4,8$ K. Por debajo de 2 K, se aprecia una desviación sobre el nivel de Debye perteneciente a una contribución lineal de origen no electrónico al calor específico. La fase II ordenada del *p*-CNB no manifiesta ninguna de estas dos anomalías. Los valores de C_p siguen un comportamiento de Debye T^3 aunque con pequeñas fluctuaciones experimentales. Finalmente, la fase I desordenada presenta un comportamiento no esperado. Si bien la fase es desordenada, no se aprecia una anomalía de exceso de tipo BP, sin embargo, es evidente la aparición de un término lineal en el calor específico manifestado como una dependencia $C_p/T^3 \sim T^{-2}$ a bajas temperaturas (ver figura 7.11).

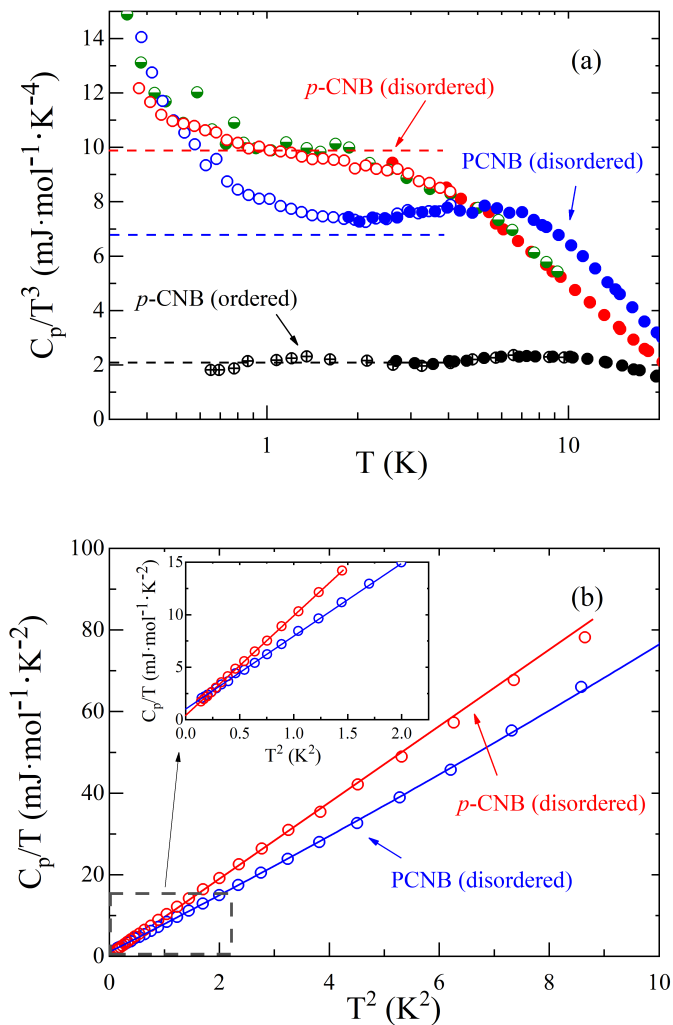


Figura 7.11: (a) Calor específico experimental en representación C_p/T^3 en función de T de la fase desordenada del PCNB (círculos azules), fase I desordenada del *p*-CNB (círculos rojos) y fase II ordenada del *p*-CNB (círculos negros sólidos). Las líneas horizontales representan los niveles correspondientes de Debye (C_D) obtenidos a partir del ajuste SPM. Los círculos verdes y los círculos negros con cruz corresponden a los valores experimentales de [7]. (b) Representación C_p/T en función de T^2 junto con los ajustes SPM para las fases desordenadas de los dos compuestos. El *inset* es una ampliación de la región de muy baja temperatura.

De acuerdo con [23], el modelo más usado para una caracterización cuantitativa de estas anomalías es el conocido *Soft Potential Model* (SPM), válido a bajas temperaturas. El modelo propone una suma de contribuciones al calor específico dando lugar a la siguiente función polinómica para $C_p(T)$:

$$C_p(T) = C_{TLS}T + C_D T^3 + C_{sm} T^5, \quad (7.2)$$

donde C_{TLS} pertenece al coeficiente del término lineal asociado a eventos de efecto túnel cuántico entre dos estados de similar energía separados por una barrera de potencial, según el modelo *Two-Level System* (TLS) del *Tunneling Model* (TM) [24, 25]. El segundo término con coeficiente $C_D = 12\pi^4 R/5\Theta_D$ (con R siendo la constante universal de los gases ideales y Θ_D , la temperatura de Debye) pertenece a la contribución de Debye debido a las ondas acústicas que se propagan en un cristal. Por último, el término $\sim T^5$ con coeficiente C_{sm} está asociado a la existencia de modos blandos cuasilocalizados [26, 27].

La ecuación 7.2 se ha usado como función de ajuste para los datos en representación C_p/T en función de T^2 (figura 7.11) con el fin de determinar los coeficientes del modelo SPM. Los valores obtenidos del ajuste se presentan en la tabla 7.1. La fase II ordenada se ha ajustado directamente con el modelo de Debye.

A partir de los valores del ajuste corroboramos la presencia de una contribución de modos blandos localizados en las fases desordenadas de los dos compuestos, aunque esta contribución es pequeña en comparación con el nivel de Debye y la contribución al término lineal de las fases desordenadas, sobretudo en el caso de la fase I del *p*-CNB donde esta contribución no es suficientemente alta como para inducir un pico definido de tipo BP. Este término, de hecho, está relacionado con la contribución en el espectro de frecuencias $g_{sm}(\omega) \propto \omega^4$. La anomalía dominante en estos compuestos es, por tanto, el término lineal en $C_p(T)$ que, según el SPM, proviene de una distribución aleatoria de eventos TLS [24].

Para entender los mecanismos físicos que dan lugar a estos comportamientos en el calor específico de baja temperatura se ha medido la VDOS a partir de experimentos INS. La figura 7.12 (a) muestra la VDOS medida para los dos compuestos (fases ordenada y desordenada del *p*-CNB y fase desordenada del PCNB). Se observa una gran similitud entre las VDOS de las fases desordenadas de los dos

Tabla 7.1: Valores de los coeficientes del calor específico C_p de la ecuación 7.2 del ajuste de C_p/T en función de T^2 para las fases sólidas del PCNB y del *p*-CNB. T_{bp} es la temperatura máxima del pico en C_p/T^3 y Θ_D representa la temperatura de Debye directamente obtenida a partir del coeficiente C_D .

	fase I de <i>p</i> -CNB	fase II de <i>p</i> -CNB	fase I de PCNB
C_{TLS} (mJ/mol·K ²)	0.3±0.1	–	1.06±0.11
C_D (mJ/mol·K ⁴)	9.6 ± 0.1	2.20 ± 0.05	6.82 ± 0.08
$C_{sm} \times 10^{-3}$ (mJ/mol·K ⁶)	24 ± 8	–	72 ± 9
T_{bp} (K)	4.1	–	4.8
Θ_D (K)	59.4	96	66

compuestos, con ligeras diferencias en las intensidades de los estados comprendidos entre 4 y 8 meV. La fase II ordenada del *p*-CNB presenta diferencias notables en la distribución espectral de los estados vibracionales en comparación con la fase desordenada. La representación reducida de los datos experimentales (figura 7.12 (b)) muestra también una pequeña desviación positiva respecto el nivel horizontal con máximos entre 2 y 3 meV asociado a un pequeño BP, con independencia del carácter ordenado/desordenado de la fase en cuestión. La naturaleza cristalina del PCNB permite la identificación clara de las características que aparecen en $g(\omega)$ con algunos modos vibracionales discretos de carácter traslacional fuertemente acoplados con modos libracionales. Estos modos han sido derivados del análisis de los modos normales de los desplazamientos atómicos publicados en [11]. Concretamente, los modos (ópticos) traslacionales blandos se encuentran en energías de 3.65 meV, para oscilaciones fuera del plano molecular, y 4.12 meV (doblemente degenerada), correspondientes a oscilaciones en dos direcciones perpendiculares sobre el plano de la molécula. Estos modos están acoplados a libraciones en el plano molecular de energía 4.26 meV y a libraciones fuera del plano de 5.36 meV y 5.98 meV.

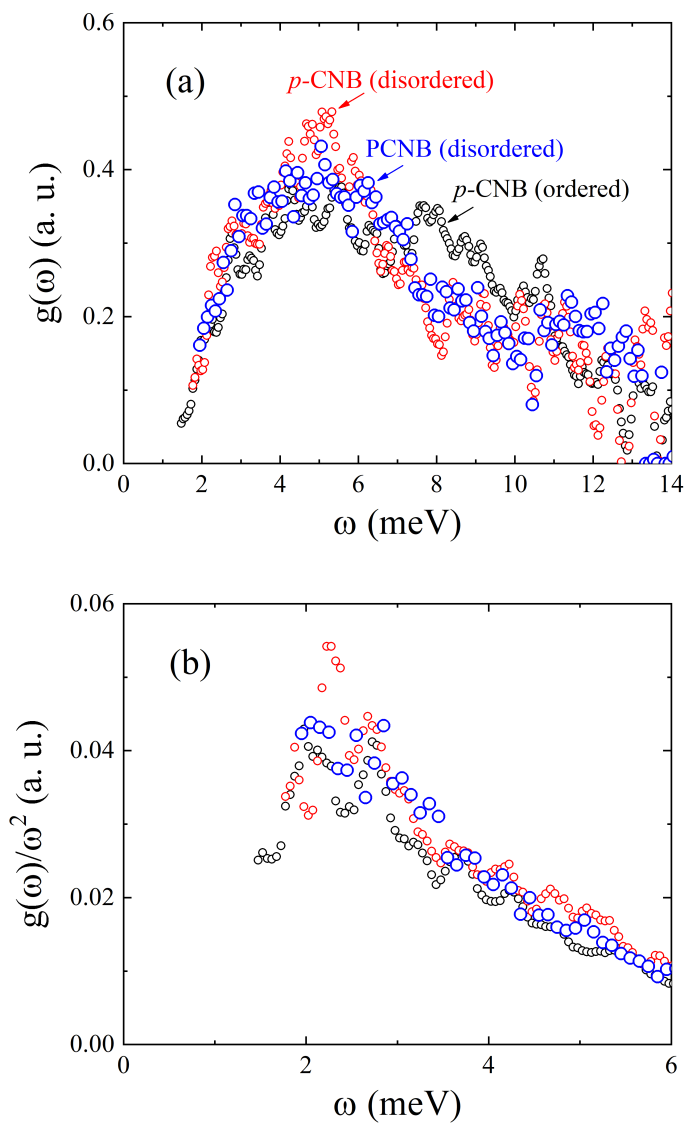


Figura 7.12: VDOS experimental de las fases ordenada (puntos negros) y desordenada (puntos rojos) del p -CNB así como de la fase desordenada (puntos azules) del PCNB en (a) representación directa $g(\omega)$ en función de ω hasta 14 meV y (b) en representación reducida $g(\omega)/\omega^2$ en función de ω hasta 6 meV.

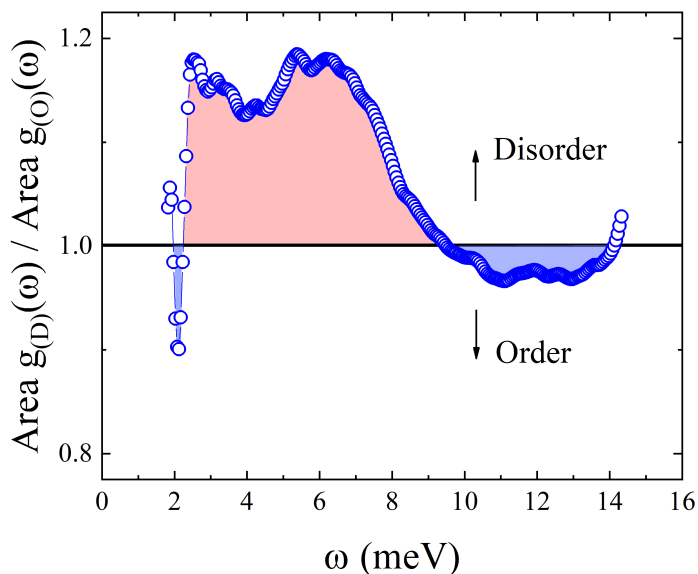


Figura 7.13: Cociente entre las áreas de la VDOS de las fases ordenada ($g_{(O)}(\omega)$) y desordenada $g_{(D)}(\omega)$ del *p*-CNB en función de la frecuencia de corte.

Además, el modo óptico torsional en 8.55 meV también ha sido detectado como un pequeño pico en la VDOS experimental. El desorden ocupacional de la fase provoca que estos modos vibracionales no se manifiesten como picos bien definidos en la densidad de estados y, como consecuencia, la apariencia del espectro vibracional es suave. La región energética más intensa es aquella donde aparecen modos ópticos blandos de baja energía, que interaccionan fuertemente con los fonones acústicos.

Las VDOS experimentales de las dos fases del *p*-CNB presentan una distribución cualitativamente similar a la del PCNB. Las diferencias en la VDOS entre la fase II ordenada y la fase I desordenada son notables y corresponden únicamente a una redistribución de los modos vibracionales en el eje de frecuencias (o energías). En toda la región de baja energía (entre 2 y 6 meV aproximadamente) la $g(\omega)$ de la fase desordenada está por encima de la de la fase II ordenada. A partir de esta energía hasta aproximadamente 11 meV, la fase ordenada presenta más estados vibracionales.

Puesto que el número de moléculas en la celda unidad es el mismo en las dos

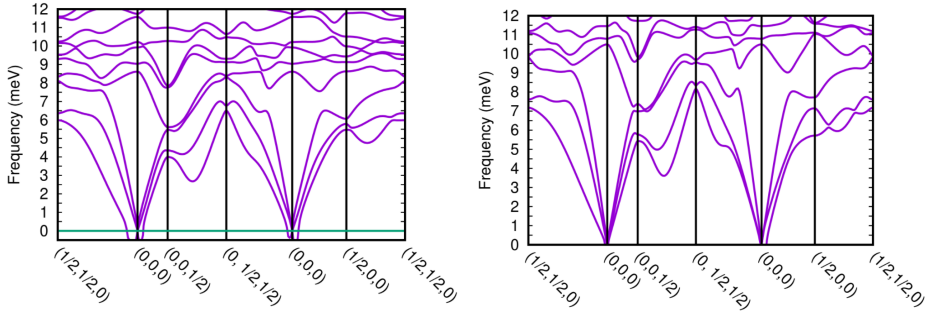


Figura 7.14: Curvas de dispersión de fonones de la fase II ordenada del *p*-CNB obtenidas a presión 0 GPa (panel izquierdo) y a 2.2 GPa (panel derecho). El eje horizontal marca el camino realizado sobre los distintos puntos de la red recíproca. La línea verde horizontal del panel izquierdo muestra el valor de frecuencia 0.

fases ($Z = 2$) para el *p*-CNB, asumimos que en esta región de baja energía el número de modos vibracionales ópticos no varía con la presencia del desorden y, por lo tanto, la influencia del desorden sobre la VDOS es promover estados vibracionales de baja energía, dicho de otra manera, ablandar algunos modos ópticos presentes en la fase II ordenada. Para abordar esta suposición, se han calculado las áreas bajo las curvas $g(\omega)$ de las dos fases en función de una frecuencia de corte, que varía de manera continua entre 0 meV y la frecuencia máxima de los espectros. La figura 7.13 muestra el cociente de las áreas en función de la frecuencia de corte ω de la fase desordenada sobre la fase ordenada. Observamos que los puntos obtenidos se sitúan por encima o por debajo del valor 1 dependiendo del número de modos existentes en cada fase por debajo de una frecuencia de corte fijada. A frecuencias de corte por debajo 9.5 meV el cociente es mayor que 1, lo que indica que el espectro vibracional $g(\omega)$ de la fase desordenada entre 0 meV y la frecuencia de corte contiene más modos vibracionales que la fase ordenada. Para las frecuencias de corte con cocientes menores que 1 (entre 9.5 meV y 14 meV) se obtiene la situación inversa. Al final del espectro el valor del cociente es aproximadamente 1. Una vez más, se concluye que el efecto del desorden sobre la VDOS es un ablandamiento de los modos de baja energía (ópticos) existentes en la fase de referencia ordenada.

Con el fin de interpretar la naturaleza real de los modos implicados en la VDOS de las dos fases sólidas del *p*-CNB se han realizado cálculos de tipo *ab initio* DFT usando el código de VASP. En primer lugar, a partir de cálculos de dinámica de red *ab initio* sobre una red optimizada de la fase II ordenada, se han determinado las curvas de dispersión de fonones a lo largo de un camino de la red recíproca que pasa por distintos puntos de simetría localizados en el límite de la 1ZB. Los cálculos se han llevado a cabo bajo la aproximación de potenciales armónicos. En primera instancia, los cálculos realizados han manifestado ciertas inestabilidades inducidas, probablemente, por efectos de anarmonicidad del sistema. Como consecuencia, algunas ramas de dispersión acústicas presentan en el centro de la ZB (punto $(0, 0, 0)$ de la red recíproca) frecuencias con valores imaginarios (panel izquierdo de la figura 7.14). Para estabilizar el sistema, se ha añadido una presión de 2,2 GPa y se han vuelto a calcular las ramas de dispersión fonónicas (panel derecho de la figura 7.14). El comportamiento cualitativo de las ramas no cambia drásticamente introduciendo un valor alto de la presión en la red cristalina. El efecto general sobre los estados vibraciones consiste en un desplazamiento hacia frecuencias más altas (“endurecimiento” de los modos). Observamos que los modos ópticos obtenidos en el cálculo aparecen a frecuencias altas (por encima de 8.5 en el cálculo de presión 0), el primero de los cuales sufre fuertes dispersiones hasta coincidir en el espacio $\omega - \mathbf{q}$ con los modos acústicos en el límite de la 1ZB. Según las curvas de dispersión del cálculo armónico, esta “hibridación” de los modos ópticos de baja energía con los modos acústicos no parece ser la causa principal del débil BP mostrado en la figura 7.12. Además, observamos que las primeras dos ramas de dispersión acústicas se aplanan en la dirección $(0, 0, 1/2)$ dando lugar a las primeras dos singularidades de van Hove en entre 3.5 meV y 4 meV, 1.5 meV por encima del valor de BP experimental. En el caso del cálculo con presión de 2.2 GPa, la singularidad aparece entre 5 y 6 meV.

La VDOS asociada a las ramas de dispersión calculadas también muestra fuertes discrepancias con la VDOS experimental. En la figura 7.15 se muestran las VDOS calculadas a 0 GPa y 2.2 GPa.

Observamos a simple vista, que la presión introducida sobre la celda de simulación provoca corrimientos hacia valores de frecuencias más altas. Notamos también

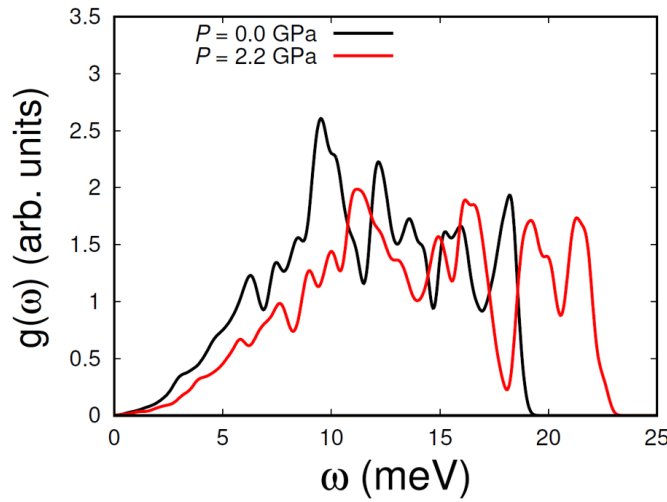


Figura 7.15: VDOS calculada por *ab initio* DFT de la fase II ordenada del *p*-CNB a presiones de 0 GPa (línea negra) y a 2.2 GPa (línea roja).

que la forma de la distribución $g(\omega)$ calculada en la aproximación armónica difiere significativamente de los datos de $g(\omega)$ experimentales. Sin contar con el factor de normalización, los datos experimentales muestran que la VDOS de la fase ordenada aumenta abruptamente los primeros 3 meV y decrece suavemente a partir de 10 meV aproximadamente, mientras que la VDOS calculada (0 GPa) aumenta suavemente hasta 10 meV y decae abruptamente a casi 20 meV (22 meV para la curva de 2.2 GPa). Este resultado sugiere que existe información relevante a baja energía presente en la VDOS real del *p*-CNB que el cálculo DFT en la aproximación armónica no es capaz de reproducir. Para captar los efectos anarmónicos del sistema se ha optado por realizar cálculos de dinámica molecular *ab initio* (AIMD) de larga duración (100 ps). Estos cálculos se han realizado para la fase ordenada a una temperatura de 200 K y para la fase desordenada a 300 K. La densidad de estados vibracional se puede obtener de las trayectorias MD generadas evaluando la función de autocorrelación de velocidades $\langle \mathbf{v}(t) \cdot \mathbf{v}(0) \rangle$ y realizando la transformada de Fourier de esta magnitud para representarla en el espacio de frecuencias. La figura 7.16 muestra la comparación de las diferentes curvas $g(\omega)$ obtenidas tanto experimental como computacionalmente por dinámica de red basados en *ab initio* DFT y métodos AIMD.

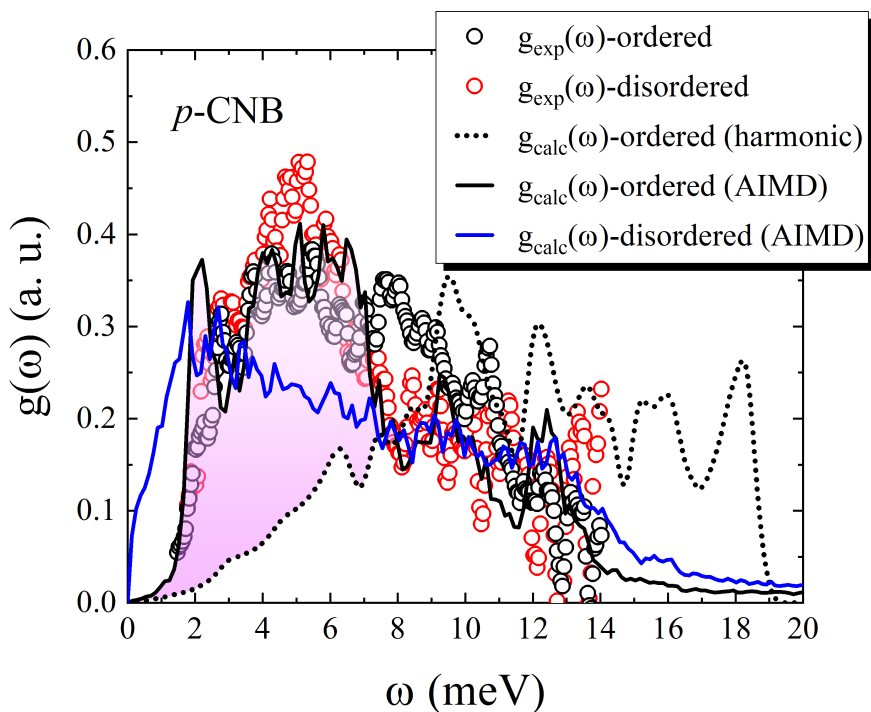


Figura 7.16: Comparación de las curvas $g(\omega)$ experimentales y calculadas por métodos DFT en función de la frecuencia ω . Los círculos negros y rojos corresponden a los datos experimentales de las fases ordenada y desordenada del *p*-CNB, respectivamente. La línea negra discontinua corresponde al resultado del cálculo DFT de dinámica de red en la aproximación armónica. Las líneas continuas negra y azul muestran la $g(\omega)$ calculada por métodos AIMD de las fases ordenada (200 K) y desordenada (300 K), respectivamente. Todas las curvas se presentan en la región de interés de baja frecuencia y bajo el mismo criterio de normalización. La región sombreada evidencia el efecto de la anarmonicidad sobre la VDOS en el *p*-CNB.

Los cálculos AIMD de la fase ordenada logran reproducir con muy buena concordancia el comportamiento de la VDOS a baja frecuencia, a diferencia del cálculo armónico de dinámica de red. Por otro lado, la VDOS de la fase desordenada del cálculo AIMD (a 300 K) se aleja considerablemente del comportamiento experimental (a 10 K). El cálculo anarmónico de AIMD sobrestima exageradamente el exceso de estados en la fase desordenada sobre el caso de referencia ordenado. Estas discrepancias se han asociado a efectos de alta temperatura sobre las interacciones intermoleculares debido a la fuerte expansividad de la fase débilmente desordenada. A partir de una estimación de los tiempos característicos de la dinámica observable por AIMD, se ha descartado la posibilidad de contribuciones rotacionales añadidas sobre las vibracionales en la densidad de estados calculada. La duración de las simulaciones AIMD es de 100 ps, por lo que el cálculo puede llegar a capturar dinámicas de frecuencias mínimas del orden de 10^{10} Hz ($\sim 0,04$ meV). Por otro lado, las frecuencias características de la dinámica de reorientación molecular obtenidas por espectroscopía dieléctrica (sección 7.4, figura 7.10) a la misma temperatura de 300 K son del orden de 10^2 Hz, para el proceso cooperativo 2, muy por debajo del umbral mínimo de los cálculos realizados por AIMD en este estudio.

En el capítulo 1, sección 1.2, se ha mostrado la relación del calor específico con la VDOS a través de la ecuación 1.4. Mediante esta expresión, se ha calculado el calor específico en función de la temperatura a partir de las distintas densidades de estados $g(\omega)$ presentadas en la figura 7.16. Los resultados obtenidos se muestran en la figura 7.17 en representación reducida C/T^3 en función de T en la región de interés de baja temperatura y en comparación con el calor específico experimental. Las curvas del calor específico obtenidas a partir de las densidades de estados experimentales de las dos fases (ordenada y desordenada) presentan un comportamiento muy similar, con variaciones mínimas debidas a las diferencias en la distribución de los modos vibracionales entre una fase y otra. Sin embargo, las dos son totalmente compatibles con el calor específico experimental de la fase II. Por otro lado, los cálculos AIMD reflejan aquí el mismo comportamiento que en la figura de la VDOS. La curva de C/T^3 de la fase II es compatible con los datos experimentales de la misma en la región de baja temperatura por encima de

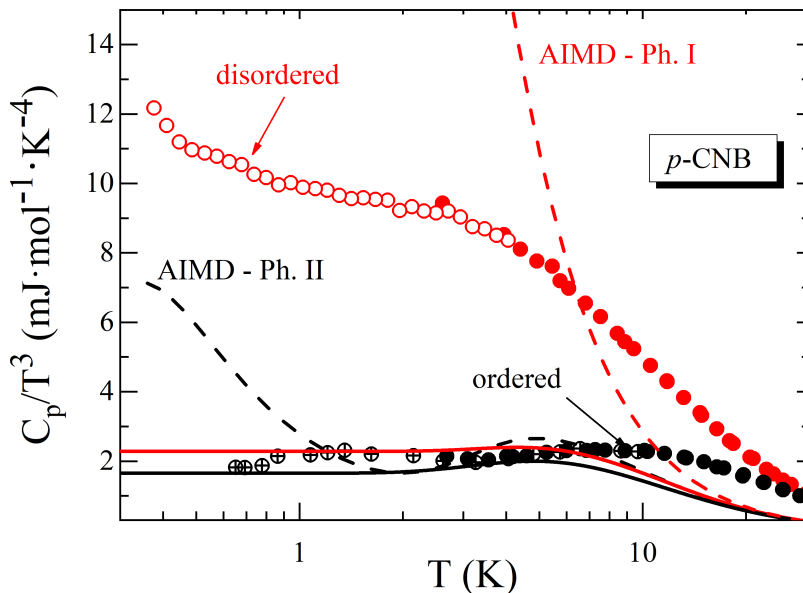


Figura 7.17: Resultados del calor específico obtenido tanto experimental como computacionalmente para la fase II ordenada (color negro) y fase I desordenada (color rojo) en representación reducida al modelo de Debye. Las líneas discontinuas representan el cálculo del calor específico usando la $g(\omega)$ de las simulaciones AIMD. Los valores calculados a partir de las VDOS experimentales están representadas por las líneas continuas.

1 K. Por debajo de esta temperatura, se observa una subida inesperada asociada a pequeñas fluctuaciones de la VDOS calculada alrededor de 1 meV. En cambio, para la fase I, los cálculos AIMD conllevan a un comportamiento del calor específico inusual, con una subida exagerada sobre el nivel de Debye hacia temperaturas decrecientes. Este comportamiento está fuertemente conectado a los estados presentes en la VDOS correspondiente por debajo de 2 meV. A pesar de que el efecto es exagerado, el comportamiento cualitativo es similar al encontrado experimentalmente. Las diferencias con los puntos experimentales se deben a efectos de alta temperatura presentes en el cálculo que imprimen un fuerte carácter anarmónico a los estados vibracionales de baja energía en la fase I desordenada de *p*-CNB.

7.6. Conclusiones

En este capítulo se han estudiado dos derivados del benceno: *p*-CNB y PCNB. Los dos compuestos presentan una fase sólida estadísticamente desordenada que se metaestabiliza hasta temperaturas muy bajas. Mientras que para el PCNB se desconoce la existencia de una fase estable ordenada de baja temperatura, para el *p*-CNB podemos acceder a esta fase a partir de procesos de recocido de la fase desordenada subenfriada o sobrepresurizada.

En primer lugar, se ha caracterizado la transición orden-desorden del *p*-CNB inducida por cambios presión, determinando así el diagrama de fases $P - T$ de las fases ordenada, desordenada y líquida, con buena concordancia con los valores conocidos de las temperaturas de transición a presión normal. Además, las medidas PVT han permitido obtener los cambios de volumen específico en la transición inducida por cambios de presión a diferentes temperaturas seleccionadas. De nuevo, los puntos de transición (P^*, T^*) coinciden, dentro del error experimental, con la curva de equilibrio $P - T$ de la transición orden-desorden. Se ha estudiado también la dinámica de relajación molecular a partir de medidas de espectroscopía dieléctrica de banda ancha. Del análisis de los espectros dieléctricos se han obtenido los tiempos de relajación en función de la temperatura de los distintos procesos existentes en la fase desordenada del *p*-CNB. Se han encontrado un total de 3 procesos distintos, los dos más intensos presentan una dependencia de tipo Arrhenius con la temperatura. La determinación de la temperatura de transición vítrea, relacionada con el congelamiento de la dinámica de saltos rotacionales moleculares de 180° , ha sido de 236 K asignada a la segunda relajación. El origen de la primera relajación queda de momento indeterminada y será necesario aplicar otras técnicas de espectroscopía para disipar la incertidumbre. La tercera relajación se ha asignado a una posible relajación β secundaria.

Seguidamente se ha presentado el estudio de las anomalías universales del estado vítreo en las fases desordenadas no ergódicas de los dos derivados del benceno (*p*-CNB y PCNB). El estudio se ha realizado a partir de medidas del calor específico a bajas temperaturas junto con medidas de espectroscopía de neutrones INS para la determinación de las densidades de estados vibracional. El compuesto

PCNB manifiesta las anomalías típicas en el calor específico: término lineal asociado a una contribución de tipo TLS y un leve pero evidente boson peak que está relacionado con modos localizados blandos acoplados con las ondas acústicas de la red, según el modelo SPM. Los modos blandos se han podido asignar a modos de carácter translacional/libracional de los estudios de los desplazamientos atómicos de [11] que coinciden con algunas características observadas en la VDOS experimental. Por otro lado, el compuesto *p*-CNB presenta un comportamiento esperado de tipo Debye en el calor específico experimental para la fase totalmente ordenada. Para la fase desordenada se obtiene un nivel de Debye impredeciblemente muy superior al del homólogo ordenado y una contribución lineal (TLS) dominante que provoca que la poca contribución a la anomalía BP quede totalmente escondida por debajo de estas dos contribuciones dominantes (Debye y TLS). En la VDOS experimental se aprecia, sin embargo, una leve desviación alrededor de 2-3 meV sobre el nivel de Debye para ambas fases (ordenada y desordenada). Las diferencias notables entre las dos fases se han encontrado entre 3 y 12 meV y se han asociado a una redistribución de los modos de vibración existentes en la fase desordenada en el dominio de bajas frecuencias, con una tendencia a ablandar los posibles modos ópticos de baja energía. Para finalizar, para el *p*-CNB se han realizado cálculos *ab initio* DFT de dinámica de red en la aproximación armónica y cálculos de dinámica molecular *ab initio* (AIMD). La dinámica de red armónica de la fase ordenada es incapaz de generar una densidad de estados vibracional similar a la encontrada experimentalmente debido a que la región de baja energía (por debajo de 8 meV) está dominada por modos vibracionales con fuerte carácter anarmónico, por lo que los valores en esa región están subestimados por el cálculo. Estos efectos anarmónicos han sido estudiados por simulaciones largas de AIMD (100 ps) tanto en la fase ordenada como en la fase desordenada del *p*-CNB. Los resultados muestran que los cálculos de la fase ordenada reproducen correctamente la región de baja energía de la VDOS experimental aunque los efectos anarmónicos se ven exagerados en la fase desordenada. Estos efectos se ven plasmados también en el cálculo del calor específico, otorgando una buena compatibilidad para el resultado de la fase ordenada. A pesar de que en la fase desordenada los efectos anarmónicos se ven exagerados por efectos de alta temperatura de la simulación, el comportamiento

cualitativo en el calor específico es similar al experimental.

Bibliografía

- [1] J. N. Sherwood, *The Plastically Crystalline State: Orientationally-Disordered Crystals*. A Wiley-Interscience publication, Wiley, New York, 1979.
- [2] W. A. Phillips, *Amorphous Solids: Low-Temperature Properties. Topics in Current Physics*, vol. 24. Springer, Berlin, 1981.
- [3] T. C. W. Mak and J. Trotter, "The crystal structure of *p*-chloronitrobenzene," *Acta Crystallographica*, vol. 15, pp. 1078–1080, Nov 1962.
- [4] C. A. Meriles, J. F. Schneider, Y. P. Mascarenhas, and A. H. Brunetti, "X-ray diffraction study of polycrystalline *p*-chloronitrobenzene," *Journal of Applied Crystallography*, vol. 33, pp. 71–81, Feb 2000.
- [5] L. H. Thomas, J. M. Cole, and C. C. Wilson, "Orientational disorder in 4-chloronitrobenzene," *Acta Crystallographica Section C*, vol. 64, pp. o296–o302, May 2008.
- [6] Y. Tozuka, Y. Yamamura, K. Saito, and M. Sorai, "Thermodynamic study of a phase transition between the ordered and disordered phases and orientational disorder in crystalline *p*-chloronitrobenzene," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 112, no. 5, pp. 2355–2360, 2000.
- [7] K. Saito, H. Kobayashi, Y. Miyazaki, and M. Sorai, "Anomalous lattice heat capacity of orientationally glassy crystal of *p*-chloronitrobenzene at low temperatures," *Solid State Communications*, vol. 118, no. 12, pp. 611–614, 2001.
- [8] M. Straka, K. Růžicka, and V. Růžicka, "Heat Capacities of Chloroanilines and Chloronitrobenzenes," *Journal of Chemical & Engineering Data*, vol. 52, no. 4, pp. 1375–1380, 2007.
- [9] C. A. Meriles, S. C. Pérez, C. Schurrer, and A. H. Brunetti, "Order-disorder phase-transformation kinetics in *p*-chloronitrobenzene studied by nuclear quadrupole resonance," *Physical Review B*, vol. 56, pp. 14374–14379, Dec 1997.
- [10] L. H. Thomas, T. R. Welberry, D. J. Goossens, A. P. Heerdegen, M. J. Gutmann, S. J. Teat, P. L. Lee, C. C. Wilson, and J. M. Cole, "Disorder in

- pentachloronitrobenzene, $\text{C}_6\text{Cl}_5\text{NO}_2$: a diffuse scattering study,” *Acta Crystallographica Section B*, vol. 63, pp. 663–673, Aug 2007.
- [11] J. M. Cole, H.-B. Bürgi, and G. J. McIntyre, “Distinction of disorder, classical and quantum vibrational contributions to atomic mean-square amplitudes in dielectric pentachloronitrobenzene,” *Phys. Rev. B*, vol. 83, p. 224202, Jun 2011.
- [12] A. Aihara, C. Kitazawa, and A. Nohara, “Dielectric Absorption in Crystalline Pentachloronitrobenzene,” *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, vol. 43, no. 12, pp. 3750–3754, 1970.
- [13] C. Reid, G. Evans, and M. Evans, “The far i.r. absorption of a single crystal of pentachloronitrobenzene,” *Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy*, vol. 35, no. 6, pp. 679–680, 1979.
- [14] M. Romanini, M. Barrio, S. Capaccioli, R. Macovez, M. D. Ruiz-Martin, and J. Ll. Tamarit, “Double Primary Relaxation in a Highly Anisotropic Orientational Glass-Former with Low-Dimensional Disorder,” *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 120, no. 19, pp. 10614–10621, 2016.
- [15] Z.-C. Tan, Y. Nakazawa, K. Saito, and M. Sorai, “Heat Capacity and Glass Transition of Crystalline Pentachloronitrobenzene,” *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, vol. 74, no. 7, pp. 1221–1224, 2001.
- [16] O. Arnold, J. Bilheux, J. Borreguero, A. Buts, S. Campbell, L. Chapon, M. Doucet, N. Draper, R. Ferraz Leal, M. Gigg, V. Lynch, A. Markvardsen, D. Mikkelsen, R. Mikkelsen, R. Miller, K. Palmen, P. Parker, G. Passos, T. Perring, P. Peterson, S. Ren, M. Reuter, A. Savici, J. Taylor, R. Taylor, R. Tolchenov, W. Zhou, and J. Zikovsky, “Mantid—data analysis and visualization package for neutron scattering and μ -sr experiments,” *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, vol. 764, pp. 156–166, 2014.
- [17] “Mantid: *ComputeIncoherentDOS v1* algorithm.” Disponible on-

- line en <https://docs.mantidproject.org/nightly/algorithms/ComputeIncoherentDOS-v1.html#id1>.
- [18] G. Kresse and J. Furthmüller, “Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set,” *Phys. Rev. B*, vol. 54, pp. 11169–11186, 1996.
- [19] H. J. Monkhorst and J. D. Pack, “Special points for Brillouin-zone integrations,” *Phys. Rev. B*, vol. 13, pp. 5188–5192, 1976.
- [20] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, “Generalized Gradient Approximation Made Simple,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 77, pp. 3865–3868, Oct 1996.
- [21] S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich, and H. Krieg, “A consistent and accurate ab initio parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H-Pu,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 132, no. 15, p. 154104, 2010.
- [22] A. K. Sagotra, D. Chu, and C. Cazorla, “Influence of lattice dynamics on lithium-ion conductivity: A first-principles study,” *Phys. Rev. Materials*, vol. 3, p. 035405, 2019.
- [23] X.-Z. Wang, “Extension of Debye’s theory of specific heats of solids,” *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 20, p. 295207, 06 2008.
- [24] W. A. Phillips, “Tunneling states in amorphous solids,” *Journal of Low Temperature Physics*, vol. 7, no. 3-4, pp. 351–360, 1972.
- [25] P. W. Anderson, B. I. Halperin, and C. M. Varma, “Anomalous low-temperature thermal properties of glasses and spin glasses,” *Philosophical Magazine*, vol. 25, no. 1, pp. 1–9, 1972.
- [26] D. A. Parshin, “Interactions of soft atomic potentials and universality of low-temperature properties of glasses,” *Physical Review B*, vol. 49, no. 14, p. 9400, 1994.

-
- [27] U. Buchenau, Y. M. Galperin, V. L. Gurevich, D. A. Parshin, M. A. Ramos, and H. R. Schober, “Interaction of soft modes and sound waves in glasses,” *Physical Review B*, vol. 46, no. 5, p. 2798, 1992.

Conclusiones

En esta tesis se han estudiado las propiedades anómalas, consideradas “universales” del estado vítreo, que aparecen en la densidad de estados vibracional (VDOS) y en el calor específico como desviaciones del comportamiento predicho por el modelo de vibraciones de Debye en fases cristalinas ($\sim \omega^2$ en la densidad de VDOS a bajas frecuencias y $\sim T^3$ en el calor específico a bajas temperaturas). Estas características anómalas son el llamado boson peak del estado vítreo, asociado a un exceso de excitaciones vibracionales en la VDOS, y un comportamiento lineal con la temperatura por debajo de 1 – 2 K en el calor específico, relacionado con transiciones por efecto túnel entre dos estados de similar energía separados por una barrera de potencial (conocido como *two-level system*, TLS), según el *soft potential model*. El origen de estas propiedades universales comúnmente está relacionada con el carácter desordenado del sistema, aunque a día de hoy sigue siendo un tema de debate.

Los sistemas explorados se han elegido con el fin de reducir al máximo la complejidad del sistema. Si bien los vidrios estructurales mantienen el carácter desordenado en todos sus grados de libertad traslacionales, orientacionales, y conformacionales, este mismo hecho dificulta la apropiada asignación de la causa a las anomalías de los vidrios debido a la complejidad de las interacciones y configuraciones existentes en el sistema. En los estudios presentados en esta tesis se ha optado por estudiar sólidos moleculares no metálicos que presentan fases cristalinas de baja temperatura con desorden controlado en los grados de libertad orientacionales y en moléculas rígidas. Las sustancias seleccionadas han sido la familia de halometanos $\text{CBr}_n\text{Cl}_{4-n}$ con $n = 0, 1, 2$, dos derivados del adamantano (2-adamantanona

y 1-fluoro-adamantano), y tres sustancias formadas por moléculas planares como el tiofeno (normal y deuterado), el paracloronitrobenceno y el pentacloronitrobenceno. Todas estas sustancias, formadas por moléculas rígidas y, por lo tanto, con ausencia de posibles conformaciones, presentan una fase cristalina con desorden dinámico orientacional que está restringido a un número discreto y reducido de orientaciones equivalentes de las moléculas. Cuando estas fases se enfrían por debajo de cierta temperatura se obtiene el correspondiente estado no ergódico con el desorden “congelado”, semejantemente al caso de los líquidos subenfriados en la transición vítrea estructural. Son estos estados no ergódicos que pueden presentar las características anómalas descritas.

La estrategia usada para la caracterización de estas anomalías ha sido, en primer lugar, la determinación del calor específico de baja temperatura seguida de medidas de dispersión de neutrones para la obtención de la VDOS a baja energía. De esta manera las características presentes en el espectro vibracional se ven plasmadas directamente en el calor específico. Siempre que ha sido posible, las propiedades vibracionales y termodinámicas se han estudiado computacionalmente mediante cálculos *ab initio* basados en DFT (*density functional theory*).

En el capítulo 3 se ha presentado el estudio sobre las fases monoclinicas de baja temperatura de la familia de halometanos $\text{CBr}_n\text{Cl}_{4-n}$ con $n = 0, 1, 2$. Se ha observado que el calor específico manifiesta un claro *boson peak*, también visible en la VDOS experimental, y un comportamiento lineal compatible con una contribución de tipo TLS en los tres compuestos. Los casos $n = 1$ y $n = 2$ presentan desorden estadístico de tipo ocupacional, mientras que el caso $n = 0$, CCl_4 , se ha tomado como el caso de referencia ordenado. Estas características comunes, incluso en el caso ordenado, sugieren que las anomalías son más universales de lo que estaba establecido y que el origen es totalmente ajeno al carácter ordenado o desordenado de la fase en cuestión. Los cálculos *ab initio* DFT de dinámica de red para la fase monoclinica de CCl_4 confirman la existencia de una anomalía compatible con el *boson peak*, que es inducido por un conjunto de modos ópticos de baja energía de carácter roto-traslacional. Además, la introducción de desorden isotópico en el cálculo del espectro vibracional indica que el rol del desorden es ablandar los modos ya existentes en el homólogo cristalino.

El caso del tiofeno (normal y deuterado) presentado en el capítulo 4 corresponde a un caso en el que la deuteración del compuesto permite la emergencia de una fase de referencia ordenada. El resto de fases (metaestables y estables) presentan desorden orientacional. Se ha discutido la presencia de un pico de tipo bosónico junto con la ausencia de indicios de la anomalía TLS en el calor específico experimental, tanto en las fases desordenadas no ergódicas como en la fase estable ordenada del tiofeno deuterado. En la discusión se argumenta que, en este último caso, el boson peak está relacionado con modos ópticos blandos (de baja energía) y que el desorden presente en las otras fases provoca corrimientos de estos modos a más baja energía, con un correspondiente desplazamiento del BP hacia temperaturas más bajas en el calor específico. A partir de simulaciones de dinámica molecular *ab initio* (AIMD) sobre la fase ordenada del tiofeno deuterado se ha determinado la densidad de estados vibracional plasmando el carácter anarmónico de las excitaciones vibracionales del tiofeno. Los resultados han corroborado que la anomalía de tipo boson peak está dominada por fonones ópticos anarmónicos de baja energía.

En los capítulos 5 y 6 se han estudiado dos derivados del adamantano: 2-adamantanona y 1-F-adamantano. En el primero se ha determinado el espectro vibracional completo de las fases ortorrómbica estable (ordenada) y monoclinica metaestable (desordenada) donde se ha observado, una vez más, que el exceso de estados que define la anomalía boson peak está presente en las dos fases sin importar el carácter ordenado o desordenado de las mismas. Al igual que en los compuestos anteriores, se ha discutido el efecto del desorden sobre los modos responsables de esta anomalía. Mediante cálculos *ab initio* DFT de dinámica de red para la fase ortorrómbica se ha concluido que dichos modos presentan grandes amplitudes de oscilación rotacional. Además, se ha podido verificar, con muy buena concordancia, un modelo teórico que conecta la VDOS del compuesto en sus distintas fases con la dinámica de reorientación molecular evidenciadas por las relajaciones α y β de los espectros dieléctricos experimentales. El compuesto 1-F-adamantano presenta una fase con desorden ocupacional similar al de la fase monoclinica del compuesto 2-adamantanona. En esta fase de baja temperatura se ha medido el calor específico a bajas temperaturas y la VDOS a bajas frecuen-

cias. En ambas magnitudes se observa la desviación típica al modelo de Debye que da lugar al *boson peak*. El compuesto se ha estudiado en comparación con las dos fases mencionadas, ordenada y desordenada, de la 2-adamantanona y dos fases del 1-ciano-adamantano, una ordenada y otra orientacionalmente desordenada. Las comparaciones, junto con los cálculos DFT del 1-F-adamantano, indican que las vibraciones responsables del *boson peak* en derivados del adamantano son principalmente modos ópticos de tipo traslacionales/libracionales, con una fuerte correlación entre la energía del primer modo óptico y la temperatura del *boson peak*.

Finalmente, en el capítulo 7 se han estudiado dos derivados del benceno: paracloronitrobenzeno (*p*-CNB) y pentacloronitrobenceno (PCNB). Ambos compuestos presentan una fase con desorden estadístico ocupacional que se mantiene hasta muy bajas temperaturas. El *p*-CNB, además, presenta una fase estable ordenada de baja temperatura (o alta presión) de mínima entropía y mínima energía. La transición orden-desorden inducida por cambios de presión se ha caracterizado para obtener el diagrama de fases presión-temperatura y presión-volumen-temperatura con la correspondiente discontinuidad en el volumen de la transición de primer orden, obtenida con medidas PVT. Adicionalmente, la dinámica de relajación molecular del *p*-CNB se ha estudiado mediante espectroscopía dieléctrica y, además de la esperada relajación cooperativa relacionada con los saltos reorientacionales moleculares, se ha observado una relajación más lenta cuya dinámica se “congela” (tiempo de relajación de 100 s) a una temperatura superior a la correspondiente a la transición vítrea determinada calorimétricamente. Para entender esta relajación será necesario estudiar el comportamiento de los espectros dieléctricos en función de la presión así como medidas complementarias usando otras técnicas espectroscópicas. Los dos compuestos, *p*-CNB y PCNB, se han estudiado de la misma manera que los compuestos anteriores: medidas de calor específico a bajas temperaturas y medidas de espectroscopía inelástica de neutrones para obtener la VDOS en cada una de las fases de baja temperatura. Las fases desordenadas de los dos compuestos han manifestado un débil BP respecto al nivel de Debye correspondiente, pero una fuerte contribución lineal en el calor específico por debajo de 1 – 2 K. La fase ordenada del *p*-CNB se comporta siguiendo un comportamiento

tipo Debye. Los cálculos de *ab initio* DFT tanto de dinámica de red como AIMD del compuesto *p*-CNB revelan un fuerte carácter anarmónico de los modos de baja frecuencia que dan lugar al comportamiento anómalo del calor específico y de la VDOS experimentales.

En los sólidos moleculares estudiados se ha encontrado una característica común. La existencia de un conjunto de vibraciones ópticas blandas que hibridan con ondas acústicas es el principal responsable de la aparición del pico bosónico, con independencia del carácter ordenado o desordenado de la fase. Esas vibraciones corresponden a movimientos de la molécula rígida de tipo traslacional/librational fuera de fase. Además, se ha visto que la anarmonicidad del sistema influye drásticamente en las consecuencias anómalas de las fases estudiadas. Este resultado es válido para sólidos moleculares, ordenados y desordenados, y constituye un nuevo paradigma en el estudio de las anomalías “universales” que, hasta el presente, habían sido atribuidas únicamente a estados vítreos.

Lista de Publicaciones

- J. F. Gebbia, M. A. Ramos, D. Szewczyk, A. Jezowski, A. I. Krivchikov, Y. V. Horbatenko, T. Guidi, F. J. Bermejo, and J. Ll. Tamarit, “Glassy Anomalies in the Low-Temperature Thermal Properties of a Minimally Disordered Crystalline Solids,” *Physical Review Letters*, 119, 215506 (2017).
- B. Cui, J. F. Gebbia, J. Ll. Tamarit, and A. Zaccone, “Disentangling α and β relaxations in orientationally disordered crystals with theory and experiments,” *Physical Review E*, 97, 053001 (2018).
- M. Moratalla, J. F. Gebbia, M. A. Ramos, L. C. Pardo, S. Mukhopadhyay, D. Szewczyk, Svemir Rudic, Felix Fernandez-Alonso, F. J. Bermejo, and J. Ll. Tamarit, “Emergence of glassy features in halomethane crystals,” *Physical Review B*, 99, 024301 (2019).
- B. Cui, J. F. Gebbia, M. Romanini, S. Rudic, R. Fernandez-Perea, F. J. Bermejo, J. Ll. Tamarit, and A. Zaccone, “Secondary relaxation in the terahertz range in 2-adamantanone from theory and experiments,” *Physical Review B*, 101, 104202 (2020).
- Y. Miyazaki, M. Nakano, A. I. Krivchikov, O. A. Koroyuk, J. F. Gebbia, C. Cazorla, and J. Ll. Tamarit, “Low-Temperature Heat Capacity Anomalies in Ordered and Disordered Phases of Normal and Deuterated Thiophene,” *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 12 (8), 2112-2117, (2021)
- D. Szewczyk, J. F. Gebbia, A. Jezowski, A. I. Krivchikov, T. Guidi, C. Cazorla, and J. Ll. Tamarit, “Low-temperature disorder-disorder phase transition

and heat capacity behavior of the molecular crystal 1-fluoro-adamantane,” *submitted*.

- J. F. Gebbia, M. A. Ramos, A. Jezowski, A. I. Krivchikov, M. Romanini, M. Barrio, T. Guidi, C. Cazorla, and J. Ll. Tamarit, “Anharmonic effects on low-energy optical phonons and consequences in Low-Temperature glassy-like anomalies in crystalline disordered phase of parachloronitrobenzene,” *en preparación*.
- J. F. Gebbia, M. Romanini, L. C. Pardo, M. Barrio, and J. Ll. Tamarit, “Microscopic dynamics of tetrachlorometaxylene with QENS and Dielectric Spectroscopy,” *en preparación*.

Apéndice A

Conexión entre VDOS y los espectros dieléctricos

En este capítulo se presenta el marco teórico en el que se basan los resultados presentados en esta tesis correspondientes a la conexión entre la densidad de estados vibracional y el espectro dieléctrico de un material con desorden en la red. La derivación extensa de las expresiones que se muestran se puede encontrar en [1].

A.1. Ecuación de Langevin Generalizada

La idea principal nace de considerar un Hamiltoniano efectivo que permite la descripción del movimiento de una partícula dada que está acoplada a un gran número de osciladores armónicos que llamaremos el baño de osciladores y que representa el resto de grados de libertad moleculares en el sistema [2]. Al sistema partícula-baño se aplica un campo eléctrico oscilatorio $E = E_0 \sin(\omega t)$ de frecuencia de oscilación ω y amplitud E_0 . El Hamiltoniano total del sistema acoplado será $H = H_P + H_B$ donde H_P y H_B representan los Hamiltonianos de la partícula y

el baño de osciladores, respectivamente, que adquieren la siguiente forma:

$$H_P = \frac{P^2}{2m} + V(Q) - q_e Q E_0 \sin \omega t, \quad (\text{A.1})$$

$$H_B = \frac{1}{2} \sum_{\alpha=1}^N \left[\frac{P_{\alpha}^2}{m_{\alpha}} + m_{\alpha} \omega_{\alpha}^2 \left(X_{\alpha} - \frac{F_{\alpha}(Q)}{m_{\alpha} \omega_{\alpha}^2} \right)^2 \right] \quad (\text{A.2})$$

expresados en las variables generalizadas $Q, P, X_{\alpha}, P_{\alpha}$, con $\alpha = 1, \dots, N$ el índice que recorre los osciladores acoplados a la partícula. $V(Q)$ denota un potencial efectivo que siente la partícula de carga q_e . Notemos que H_B está formado de 2 partes: la primera corresponde a la forma ordinaria de un oscilador armónico; la segunda consiste en un término de acoplamiento entre la partícula en posición Q y el oscilador α -ésimo del baño con desplazamiento X_{α} . La función de acoplamiento se toma lineal al desplazamiento de la partícula, $F_{\alpha}(Q) = c_{\alpha} Q$, donde c_{α} es conocida como la intensidad de acoplamiento entre la partícula y el oscilador α -ésimo.

Tal y como se deriva de los trabajos publicados en [1, 3], el Hamiltoniano del sistema acoplado partícula-baño conduce a una ecuación generalizada de Langevin (GLE) con coordenada q de la partícula escalada a la masa:

$$\ddot{q} = -V'(q) - \int_{-\infty}^t \nu(t') \frac{dq}{dt'} dt' + q_e E_0 \sin(\omega t) \quad (\text{A.3})$$

donde el *kernel* de memoria (o fricción) no Markoviano, $\nu(t)$, se puede expresar en términos del espectro (discreto) de constantes de acoplamiento c_{α} como

$$\nu(t) = \sum_{\alpha} \frac{c_{\alpha}^2}{\omega_{\alpha}^2} \cos(\omega_{\alpha} t). \quad (\text{A.4})$$

Podemos considerar ahora que el espectro es continuo y que las constantes c_{α} dependen de las autofrecuencias ω_p . La expresión del *kernel* de memoria puede reescribirse como

$$\nu(t) = \int_0^{\infty} d\omega_p D(\omega_p) \frac{\gamma(\omega_p)^2}{\omega_p^2} \cos(\omega_p t), \quad (\text{A.5})$$

donde $\gamma(\omega_p)$ es el espectro continuo de constantes de acoplamiento y corresponde a la versión continua del conjunto $\{c_{\alpha}\}$. $D(\omega_p)$ representa el espectro vibracional continuo de frecuencias, es decir, la densidad de estados vibracional, VDOS.

La transformada inversa nos devuelve el espectro de constantes de acoplamiento $\gamma(\omega_p)$ como una función del *kernel* de memoria:

$$\gamma^2(\omega_p) = \frac{2\omega_p^2}{\pi D(\omega_p)} \int_0^{\infty} \nu(t) \cos(\omega_p t) dt. \quad (\text{A.6})$$

La función de acoplamiento contiene información sobre el grado en que la dinámica de una partícula individual está acoplada a la del resto de partículas en un modo vibracional de frecuencia ω_p . Esta información revela también el grado de acoplamiento anarmónico de medio y largo alcance entre los movimientos de las moléculas.

Siguiendo los mismos pasos descritos en [1], obtenemos la conexión entre la VDOS y la permitividad compleja $\varepsilon^*(\omega)$:

$$\varepsilon^*(\omega) = 1 - A \int_0^{\omega_D} \frac{D(\omega_p)}{\omega^2 - i\omega\tilde{\nu}(\omega) - \omega_p^2} d\omega_p \quad (\text{A.7})$$

donde A es un factor de escala arbitrario y ω_D es la frecuencia de Debye límite, que se toma como el valor más alto de la frecuencia en el espectro VDOS. La magnitud compleja $\tilde{\nu}(\omega)$ es la transformada de Fourier del *kernel* de memoria $\nu(t)$. Notemos que el espectro vibracional $D(\omega)$ representa la información de entrada esencial para la determinación del espectro dieléctrico.

La función de memoria en el dominio temporal puede tomarse como una suma de exponenciales deformadas. Esta elección está motivada por el enfoque similar del *Coupling Model* de Kia Ngai [4–7]. De manera general, para la descripción de dos procesos de relajación (una principal de tipo α cooperativa y otra secundaria β) se toma la siguiente expresión fenomenológica para la función de memoria:

$$\nu(t) = \nu_0 \sum_i \nu_i e^{-(t/\tau_i)^{b_i}}, \quad (\text{A.8})$$

donde τ_i es el tiempo característico para la relajación i -ésima. El índice $i = 1$ corresponde a una relajación α mientras que $i = 2$ denota la relajación β . ν_0 es un prefactor constante mientras que ν_i con $i = 1, 2$ representa el peso relativo de las dos exponenciales deformadas. Sin pérdida de generalidad, se fija $\nu_i = 1$.

Bibliografía

- [1] B. Cui, R. Milkus, and A. Zaccone, “Direct link between boson-peak modes and dielectric α -relaxation in glasses,” *Physical Review E*, vol. 95, p. 022603, 2017.
- [2] R. Zwanzig, “Nonlinear generalized langevin equations,” *Journal of Statistical Physics*, vol. 9, no. 3, pp. 215–220, 1973.
- [3] B. Cui and A. Zaccone, “Generalized Langevin equation and fluctuation-dissipation theorem for particle-bath systems in external oscillating fields,” *Physical Review E*, vol. 97, p. 060102, 2018.
- [4] K. Ngai, “Dynamic and thermodynamic properties of glass-forming substances,” *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 275, no. 1, pp. 7 – 51, 2000.
- [5] K. Y. Tsang and K. L. Ngai, “Dynamics of relaxing systems subjected to nonlinear interactions,” *Phys. Rev. E*, vol. 56, pp. R17–R20, Jul 1997.
- [6] K. L. Ngai, “Universality of low-frequency fluctuation, dissipation, and relaxation properties of condensed matter. i,” *Comments Solid State Phys*, vol. 9, no. 4, pp. 127–140, 1979.
- [7] K. L. Ngai, “An extended coupling model description of the evolution of dynamics with time in supercooled liquids and ionic conductors,” *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 15, pp. S1107–S1125, mar 2003.